

# **THESE**

présentée pour obtenir  
le titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique  
de Toulouse

ÉCOLE DOCTORALE MATERIAUX – STRUCTURE - MECANIQUE

Spécialité : SCIENCE ET GENIE DES MATERIAUX

présentée par

**Céline GROS**

---

***Durabilité de joints adhésifs silicone  
sous conditions environnementales sévères :  
application au packaging en électronique de puissance***

---

Soutenue le 20 Décembre 2006 devant le jury composé de :

M. Alain LAMURE	Président
M. Martin SHANAHAN	Rapporteur
M. Claude Verdier	Rapporteur
M. François DE BUYL	Examineur
M. Michel MERMET-GUYENNET	Examineur
M. Pierre SOLOMALALA	Examineur
Mme Valérie NASSIET	Examineur
M. Jacques-Alain PETIT	Examineur

## REMERCIEMENTS :

Les remerciements sont un exercice difficile. Je vais toutefois tenter de citer ceux qui ont contribués de près ou de loin à l'avancée du travail marathon qu'est une thèse (et pardon à ceux que j'aurais oublié).

Je remercie tout d'abord Alain Lamure pour avoir accepté la présidence du jury. Il a d'abord été mon professeur à l'école de chimie, puis mon tuteur de stage et enfin président de ce jury de thèse ; il semble donc que nous soyons appelés à travailler ensemble.

Je remercie Messieurs Martin Shanahan et Claude Verdier de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en temps que rapporteur et ce malgré leurs emplois du temps très chargés. J'ai apprécié au plus haut point leurs questions pertinentes et l'ensemble de leurs remarques sur le mémoire.

Merci à Jacques Alain Petit, directeur de l'équipe Interfaces et Matériaux Fonctionnels de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de porter un jugement critique sur ce travail.

En parallèle, je remercie Michel Mermet-Guyennet à qui l'on doit l'initiative de cette thèse.

Je tiens à remercier ma directrice de thèse Valérie Nassiet pour m'avoir accordé très largement sa confiance pour ces travaux de recherche. En effet, entre les discussions et les orientations indispensables, j'ai eu la chance de pouvoir gérer mes travaux de façon très libre. Je pense d'ailleurs que, outre les compétences techniques, mon grand apprentissage pendant ces trois ans aura été l'autonomie. Je la remercie très chaleureusement (mais ça elle le sait déjà) pour toutes ces conversations (qui n'ont pas toujours concerné la thèse !), ces fous rires (qui parfois ont concerné la thèse !) et cette complicité qui, pour sûr, fait que c'est un plaisir sans cesse renouvelé de travailler toutes les deux. Enfin, je la remercie pour m'avoir toujours considérée comme son égal.

La partie calculs éléments finis a pris une véritable place dans ces travaux grâce à Pierre Solomalala. Il m'a aussi rappelé qu'il ne faut jamais baisser les bras, et qu'on finit par y arriver. Merci Pierre de m'avoir montré que quand même « tout est bien qui finit bien ».

Si une thèse ne peut se réaliser hors d'un environnement scientifique, le cadre humain est tout aussi indispensable. A ce titre, j'exprime toute ma reconnaissance aux membres de l'équipe PEARL pour leur soutien qui n'a jamais fait défaut. Que PEARL reste le cadre de travail idéal qu'il est aujourd'hui.

Je remercie tout particulièrement J.M Cecon pour toute son aide. Bien sûr, il dira que c'est son travail mais rappelons quand même que pas une des éprouvettes testées (ou alors vraiment très peu) ou de montages réalisés au laboratoire n'auraient vu le jour sans son aide.

Un grand merci à Bouchra Hassoune-Rhabbour pour son soutien technique et scientifique lors de l'utilisation du test couronne, outil performant pour l'étude de la durabilité d'assemblages collés à base d'adhésifs silicone.

Durant ces trois années, j'ai eu la chance de partager mon bureau avec Toufik Djilali. La manière dont ces trois années se sont déroulées lui doit beaucoup. J'espère avoir presque été aussi présente pour lui qu'il l'a été pour moi (de toute façon aussi présente c'est impossible !). Peut être un jour, aurai-je la chance d'être moi aussi le « Toufik Djilali » de quelqu'un... En tout cas, Toufik courage et bonne chance pour ta soutenance et sois sûr qu'on est soulagé quand le mémoire est enfin terminé.

Enfin, un IMMENSE merci à Bruno pour son soutien indéfectible durant ces trois années.

Table des matières

<b>INTRODUCTION</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>18</b>
1. GENERALITES SUR L'ADHESION	18
1.1. Adhésion et adhérence : deux notions distinctes	18
1.2. Théories sur l'adhésion	19
1.3. Théorie de la liaison chimique	22
1.3.1. Forces à longue distance	22
1.3.2. Forces à courte distance	23
1.4. Mouillabilité et adhésion	24
2. GENERALITES SUR LA DURABILITE	25
2.1. Action de l'eau sur les adhésifs	25
2.1.1. Diffusion de l'eau dans un adhésif	25
2.1.2. Conséquences de l'absorption d'eau	26
2.2. Facteurs influençant la durée de vie de joints collés	28
2.2.1. Influence de la température	28
2.2.2. Rôle de l'environnement	32
2.2.3. Influence de la combinaison de divers paramètres sur la durabilité	33
2.3. Etude prédictive de la durabilité	34
2.3.1. Approche thermodynamique: stabilité intrinsèque de l'interface	34
2.3.2. Approche expérimentale: prédiction de la durée de vie?	36
3. RESISTANCE A LA FRACTURE DES ELASTOMERES	39
4. VIEILLISSEMENT PHYSIQUE	47
4.1. Vieillessement physique par relaxation structurale	47
4.2. Vieillessement physique par migration de solvant	51
4.2.1. Théorie de Flory-Huggins: Mise en solution de polymères linéaires	53
4.2.2. Détermination des paramètres de solubilité $\delta$	53
4.2.3. Phénomène de gonflement dans les élastomères [Treloar, 1975]	55
5. BIBLIOGRAPHIE	57
<b>CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX</b>	<b>60</b>
1. PRESENTATION DES MATERIAUX	60
1.1. Matériaux pour l'application industrielle	60
1.1.1. Ultem 1000 et 2300®	60
1.1.2. Le cuivre nickelé	62
1.1.3. Les adhésifs silicone	64
1.2. Matériaux hors application industrielle	66
1.2.1. Adhésif silicone 7091	66
1.2.2. Substrats d'aluminium	66
2. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	68
2.1. Etude des traitements de surface proposés récurrents au cours de l'étude	68
2.1.1. Etat de l'art sur le traitement corona	69
2.1.2. Traitements de surface de l'aluminium	70
2.1.3. Traitement de surface chimique du cuivre nickelé par une solution d'acide nitrique	73
2.2. Protocoles de vieillissement	73
2.2.1. Immersion dans l'eau glycolée chaude	74
2.2.2. Immersion dans des solvants	74
3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	75
3.1. Analyse thermique: DSC	75
3.2. Analyse rhéologique	75
3.2.1. Sollicitation dynamique	75
3.2.2. Fluage	76
3.2.3. Relaxation	77
3.2.4. Modélisation rhéologique des expériences de fluage et de relaxation	78
3.3. Les rhéomètres:	79
3.3.1. Le rhéomètre à déformation imposée : ARES	79
3.3.2. Le rhéomètre DMTA	82
3.4. Caractérisation des surfaces	83
3.4.1. Détermination des énergies de surface	83
3.4.2. Profilomètre optique	86
3.4.3. Microscopie à force atomique	88
3.4.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	88
3.5. Diélectrique	89
3.6. Caractérisations chimiques	89
3.6.1. IR	89

3.6.2.	RMN.....	91
4.	OPTIMISATION DES CYCLES DE POLYMERISATION DES ADHESIFS.....	93
4.1.	<i>Adhésif silicone Q3 6611:</i> .....	93
4.1.1.	Etude calorimétrique de la réaction de pontage.....	93
4.1.2.	Etude rhéométrique.....	96
4.1.3.	Etude en RMN.....	98
4.1.4.	Réalisation des éprouvettes.....	99
4.2.	<i>Adhésif n°2: adhésif RTV 7091</i> .....	100
5.	CONCLUSION.....	104
6.	BIBLIOGRAPHIE.....	105
<b>CHAPITRE 3 : TEST COURONNE.....</b>		<b>107</b>
1.	DESCRIPTION DU TEST COURONNE.....	107
1.1.	<i>Le test couronne ou test de déchaussement</i> .....	108
1.2.	<i>Le test couronne: modélisation numérique</i> .....	109
2.	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	111
2.1.	<i>Réalisation des éprouvettes</i> .....	111
2.2.	<i>Protocole de test</i> .....	112
2.3.	<i>Résultats caractéristiques obtenus</i> .....	112
3.	ETUDE DU TEST COURONNE: APPLICABILITE A DES ADHESIFS FLEXIBLES.....	116
3.1.	<i>Comportement mécanique des élastomères</i> .....	116
3.1.1.	Théorie statistique.....	116
3.1.2.	Forme polynomiale.....	121
3.1.3.	Développement en fonction des elongations principales.....	122
3.2.	<i>Modélisation du comportement des matériaux constitutifs</i> .....	122
3.2.1.	Modèle de Mooney Rivlin:.....	123
3.2.2.	Formulation de Ogden.....	123
3.3.	<i>Modèle numérique par éléments finis.</i> .....	124
3.3.1.	Description du modèle.....	124
3.3.2.	Influence de la formulation hyperélastique.....	126
3.3.3.	Conclusion.....	129
4.	RESULTATS EXPERIMENTAUX AVANT VIEILLISSEMENT.....	131
4.1.	<i>Influence de la rugosité</i> .....	131
4.1.1.	Ultem 2300.....	131
4.1.2.	Cuivre nickelé.....	133
4.2.	<i>Influence du traitement de surface</i> .....	135
4.2.1.	Ultem 2300.....	135
4.2.2.	Cuivre nickelé.....	137
4.3.	<i>Conclusion</i> .....	138
5.	RESULTATS EN VIEILLISSEMENT DANS L'EAU GLYCOLEE.....	140
5.1.	<i>Ultem 2300</i> .....	140
5.1.1.	Cinétique de sorption.....	140
5.1.2.	Spectrométrie infra-rouge.....	141
5.1.3.	Analyse thermique et thermomécanique.....	142
5.2.	<i>Ultem 1000</i> .....	143
5.3.	<i>Adhésif Q3 6611</i> .....	144
5.3.1.	Cinétique de sorption.....	144
5.3.2.	Propriétés thermiques et thermomécaniques.....	145
5.3.3.	Propriétés diélectriques.....	147
6.	VIEILLISSEMENT DES ASSEMBLAGES.....	148
6.1.	<i>Aspects thermodynamiques</i> .....	150
6.2.	<i>Aspects mécaniques</i> .....	152
6.3.	<i>Aluminium 2017A</i> .....	154
7.	CONCLUSION.....	157
8.	BIBLIOGRAPHIE.....	159
<b>CHAPITRE 4 : SUPERPOSITION TEMPS / TEMPS DE VIEILLISSEMENT .....</b>		<b>160</b>
1.	PARAMETRES INFLUENÇANT LE FLUAGE.....	161
1.1.	<i>Influence des contraintes résiduelles</i> .....	161
1.2.	<i>Influence du degré de réticulation de l'adhésif</i> .....	163
1.3.	<i>Influence d'un pré vieillissement thermique</i> .....	164
1.4.	<i>Influence du vieillissement physique</i> .....	165
1.5.	<i>Influence de la température</i> .....	167
1.5.1.	Influence sur la vitesse de fluage.....	167
1.5.2.	Effets de la température sur le fluage aux petites déformations.....	168
1.6.	<i>Influence de la diffusion d'eau dans les polymères</i> .....	169
1.7.	<i>Conclusion</i> .....	170

2.	REALISATION DES EPROUVETTES ET PROTOCOLES DE TEST POUR LES ECHANTILLONS MASSIQUES .....	172
2.1.	<i>Réalisations des éprouvettes</i> .....	172
2.2.	<i>Protocoles de test</i> .....	172
3.	REALISATION DES EPROUVETTES ET PROTOCOLES DE TEST POUR LES ASSEMBLAGES .....	173
3.1.	<i>Echantillons simple recouvrement</i> .....	173
3.1.1.	Détermination des dimensions.....	173
3.1.2.	Réalisation des éprouvettes.....	175
3.1.3.	Procédure de placement et de test.....	176
3.2.	<i>Echantillons en torsion circulaire</i> .....	177
3.2.1.	Détermination des dimensions.....	177
3.2.2.	Réalisation des éprouvettes.....	179
3.2.3.	Procédure de placement et de test.....	179
4.	RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	182
4.1.	<i>Procédure de détermination des paramètres de la fonction exponentielle allongée</i> .....	182
4.2.	<i>Vieillessement dans l'huile essentielle de lavande: essais de fluage</i> .....	184
4.2.1.	Fluage sur l'adhésif 7091 massique .....	185
4.2.2.	Fluage sur les assemblages aluminium 2017A/ adhésif 7091 .....	188
4.3.	<i>Vieillessement dans le cyclohexane: essais de relaxation</i> .....	190
4.3.1.	Echantillons massiques.....	192
4.3.2.	Essais de relaxation sur des assemblages circulaires Aluminium/ Adhésif 7091.....	194
4.4.	<i>Vieillessement dans une solution d'acide nitrique diluée</i> .....	196
4.4.1.	Etude en massique .....	199
4.4.2.	Echantillons simple recouvrement: essais de fluage.....	201
4.4.3.	Assemblages circulaires: essais de relaxation.....	204
5.	VIEILLESSEMENT DANS L'EAU GLYCOLEE A 90°C .....	208
5.1.	<i>Immersion d'échantillons de torsion circulaire</i> .....	208
5.2.	<i>Immersion d'échantillons en simple recouvrement</i> .....	210
6.	CONCLUSION .....	211
7.	BIBLIOGRAPHIE.....	213
<b>CHAPITRE 5 CONCLUSION.....</b>		<b>215</b>

## Liste des figures

FIGURE 1-1: (A) LOCOMOTIVE ET (B) CHAÎNE DE TRACTION ÉLECTRIQUE.....	11
FIGURE 1-2: REPRÉSENTATION D'UN INTERRUPTEUR .....	13
FIGURE 1-3: LE TRANSFERT DE CHALEUR À TRAVERS L'EMPILEMENT.....	13
FIGURE 1-4: REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DE L'INTERRUPTEUR SUR LE BOÎTIER .....	14
FIGURE 1-1: MODÈLE DE L'ANCRAGE MÉCANIQUE, D'APRÈS [RIVES, 1999] .....	20
FIGURE 1-2: INTERACTION ENTRE LES DIFFÉRENTES COUCHES DE FAIBLE COHESION, L'ADHÉSIF ET LE SUBSTRAT, D'APRÈS [HELT, 1998].....	20
FIGURE 1-3: ATTRACTION ÉLECTROSTATIQUE ENTRE ADHÉSIF ET SUBSTRAT, D'APRÈS [HELT, 1998].....	20
FIGURE 1-4: INTERDIFFUSION DE CHAÎNES À L'INTERFACE ENTRE DEUX POLYMERES D'APRÈS [HELT, 1998].....	21
FIGURE 1-5: EXEMPLE D'UN BON ET D'UN MAUVAIS MOUILLAGE D'UN ADHÉSIF SUR UN SUBSTRAT .....	21
FIGURE 1-6: GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES (LONGUEUR, ÉNERGIE) ASSOCIÉES AUX DIFFÉRENTS TYPES DE LIAISONS INTERATOMIQUES, D'APRÈS [RIVES, 1999].....	22
FIGURE 1-7: TRAVAIL REVERSIBLE D'ADHÉSION, D'APRÈS [WU, 1982] .....	24
FIGURE 1-8: MOUILLAGE D'UN SOLIDE PAR UNE GOUTTE DE LIQUIDE, ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.....	24
FIGURE 1-9: RUPTURE PAR L'EAU DES LIAISONS SECONDAIRES DANS LE POLYMÈRE, D'APRÈS [VERDU, 1990] .....	27
FIGURE 1-10: PLASTIFICATION PAR UN SOLVANT, D'APRÈS [COLOMBINI, 2002] .....	27
FIGURE 1-11: ÉQUATION GÉNÉRALE DE L'HYDROLYSE, D'APRÈS [VERDU, 1990] .....	27
FIGURE 1-12: EXEMPLES DE MÉCANISMES DE LESSIVAGE OU D'EXSUDATION, D'APRÈS [VERDU, 1990] .....	27
FIGURE 1-13: ÉVOLUTION DE $J'$ EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE [FERRY, 1980] .....	29
FIGURE 1-14: REPRÉSENTATION DU VECTEUR DE TRANSLATION $A_T$ [FERRY, 1980].....	30
FIGURE 1-15: COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS EN FLEXION SUR UN RHEOMÈTRE ET EN TRACTION [BUCH, 2000] .....	31
FIGURE 1-16: RÉSULTATS OBTENUS EN UTILISANT LE "NAPKIN RING" TEST [BUCH, 2000] .....	32
FIGURE 1-17: SÉPARATION D'UNE INTERFACE DANS UN MILIEU INERTE ET DANS UN LIQUIDE.....	34
FIGURE 1-18: PROCÉDURE DE DÉTERMINATION D'UNE DURÉE DE VIE D'APRÈS ISO 11346/2004.....	36
FIGURE 1-19: RÉSISTANCE AU CISAILEMENT DE JOINTS EN SIMPLE RECOUVREMENT SOUMIS À UNE CHARGE CONSTANTE ET IMMERGÉS DANS DE L'EAU À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES [BROCKMANN, 1983] .....	37
FIGURE 1-20: COURBE CARACTÉRISTIQUE CONTRAINTE DÉFORMATION OBTENUE PAR TRELOAR [TRELOAR, 1975] .....	39
FIGURE 1-21: PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA GÉOMÉTRIE JKR: (A) CONFIGURATION DE TEST (B) AIRE DE CONTACT .....	42
FIGURE 1-22: REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DU PHÉNOMÈNE D'EXTRACTION DE CHAÎNES [LEGER, 1999] .....	43
FIGURE 1-23: ÉVOLUTION DE LA FONCTION $(G_0 - W)/W$ AVEC LA DENSITÉ DE GREFFAGE DE CHAÎNES, D'APRÈS [LEGER, 1999] .....	44
FIGURE 1-24: REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE D'UNE CHAÎNE POLYMÈRE INTERSECTANT LE PLAN DE PROPAGATION D'UNE FISSURE, D'APRÈS [LAKE, 1967] .....	45
FIGURE 1-25: EXISTENCE D'UN ÉTAT MÉTASTABLE CORRESPONDANT À L'ÉTAT VITREUX .....	47
FIGURE 1-26: SÉQUENCE CARACTÉRISTIQUE "FLUAGE-REPOS" .....	48
FIGURE 1-27: COMPLAISANCE EN FLUAGE EN FONCTION DU TEMPS $t$ POUR DES TEMPS DE VIEILLISSEMENT POUVANT ATTEINDRE 1000 JOURS [STRIK, 1978] .....	49
FIGURE 1-28: (A) COMPLAISANCE EN TRACTION EN FONCTION DU TEMPS $t$ POUR DES TEMPS DE VIEILLISSEMENT TA ALLANT JUSQU'À 90H (B) CALCUL DE LA VITESSE DE VIEILLISSEMENT POUR DIVERSES TEMPÉRATURES [NICHOLSON, 2000] .....	50
FIGURE 1-29: DOUBLE VITESSE DE VIEILLISSEMENT ET DÉFINITION DE $t^*$ .....	51
FIGURE 1-30: POUR UNE RESINE EPOXY (A) COURBES DE RELAXATION OBTENUES POUR DIFFÉRENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT $t$ (B) VITESSE DE VIEILLISSEMENT CALCULÉE [LEE, 1988].....	51
FIGURE 1-31: ACTIVITÉ DU SOLVANT EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE SOLVANT, D'APRÈS [TRELOAR, 1975] .....	52
FIGURE 1-32: SCHEMA DU PROCESSUS DE MISE EN SOLUTION .....	53
FIGURE 1-33: MOTIF UNITÉ DU P.D.M.S.....	55
FIGURE 2-1: FORMULE DU MOTIF UNITÉ DU PEI .....	60
FIGURE 2-2: COURBES DE DIFFUSION DE L'EAU DANS LE PEI À DIVERSES TEMPÉRATURES .....	61
FIGURE 2-3: COURBES DE DESORPTION DU PEI À DIVERSES TEMPÉRATURES .....	62
FIGURE 2-4: REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DU PROCÉDÉ DE NICKELAGE CHIMIQUE, D'APRÈS [LACOURCELLE, 2006] .....	63
FIGURE 2-5: FORMULE DU MOTIF UNITÉ DU PDMS.....	65
FIGURE 2-6: DIAGRAMME BINAIRE AL-CU POUR DES TENEURS EN CUIVRE INFÉRIEURES À 60% .....	67
FIGURE 2-7: REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE D'UNE SURFACE MÉTALLIQUE, D'APRÈS [COGNARD, 2000] .....	68
FIGURE 2-8: SCHEMA DE PRINCIPE DU TRAITEMENT CORONA .....	69
FIGURE 2-9: XPS: PICS C1s ET O1s OBTENUS SUR UN PEBD NON TRAITE(A) .....	70
FIGURE 2-10: SCHEMA DE PRINCIPE DU BAIN D'ANODISATION .....	71
FIGURE 2-11: REPRÉSENTATION DE LA STRUCTURE POREUSE D'ALUMINE OBTENUE PAR ANODISATION PHOSPHORIQUE [VENABLES, 1979] .....	72

FIGURE 2-12: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'AMELIORATION DES PROPRIETES INITIALES ET EN DURABILITE DUE A L'ANODISATION PHOSPHORIQUE [KINLOCH, 1983].....	72
FIGURE 2-13: COURBE CARACTERISTIQUE DEFORMATION EN FONCTION DU TEMPS LORS D'UN ESSAI DE FLUAGE..	76
FIGURE 2-14: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA CONTRAINTE APPLIQUEE ET DE LA DEFORMATION RESULTANTE LORS D'UN ESSAI DE FLUAGE,.....	77
FIGURE 2-15: REPRESENTATION D'UN ESSAI DE RELAXATION .....	77
FIGURE 2-16: MODELE DE MAXWELL GENERALISE .....	78
FIGURE 2-17: MODELE DE KELVIN VOIGT GENERALISE.....	79
FIGURE 2-18: SCHEMA DE PRINCIPE DU DISPOSITIF PLATEAUX PARALLELES AVEC OU SANS CUVETTE.....	80
FIGURE 2-19: COURBE CARACTERISTIQUE OBTENUE LORS D'UNE ETUDE DE POLYMERISATION .....	81
FIGURE 2-20: SCHEMA DE PRINCIPE DU DISPOSITIF DE TORSION RECTANGULAIRE .....	81
FIGURE 2-21: SCHEMA DE PRINCIPE DU DISPOSITIF DE TRACTION .....	82
FIGURE 2-22: COURBE CARACTERISTIQUE OBTENUE LORS D'UN BALAYAGE EN TEMPERATURE.....	83
FIGURE 2-23: RESULTATS OBTENUS AVEC LA METHODE DE FOWKES SUR UNE SURFACE DISPERSIVE DE CARBURE DE SILICIUM (SiC) BRUT DE FRITTAGE [HELT, 1998].....	84
FIGURE 2-24: RESULTATS OBTENUS AVEC LA METHODE DE FOWKES SUR UNE SURFACE POLAIRE D'UN SiC OXYDE [HELT, 1998] .....	85
FIGURE 2-25: DEFINITION DU POINT TRIPLE DANS UN ENVIRONNEMENT LIQUIDE H .....	86
FIGURE 2-26: SCHEMA DE PRINCIPE DU PROFILOMETRE OPTIQUE .....	87
FIGURE 2-27: DEFINITION DES DIFFERENTS PARAMETRES DE SURFACE.....	87
FIGURE 2-28: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES VIBRATIONS D'ELONGATION D'UNE LIAISON;[VOLHARDT, 2004] .....	90
FIGURE 2-29: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES VIBRATIONS DE DEFORMATION ANGULAIRE D'UNE LIAISON [VOLHARDT, 2004] .....	90
FIGURE 2-30: SCHEMA DE PRINCIPE DE L'UNIVERSAL ATR .....	91
FIGURE 2-31: PRESENTATION CONVENTIONNELLE D'UN SPECTRE DE RMN <sup>1</sup> H DE LA BUTANONE .....	91
FIGURE 2-32: EQUATION BILAN DE LA REACTION D'HYDROSILYLATION .....	93
FIGURE 2-33: RESULTATS OBTENUS SOUS DIFFERENTES RAMPES DE TEMPERATURE EN DSC .....	94
FIGURE 2-34: CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION PAR LA METHODE DE KISSINGER.....	95
FIGURE 2-35: COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS EN RHEOMETRIE A 120 ET 130°C .....	97
FIGURE 2-36: RESULTATS OBTENUS EN RHEOMETRIE A 90°C .....	97
FIGURE 2-37: DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION A PARTIR DES TEMPS DE GEL .....	98
FIGURE 2-38: SPECTRE RMN <sup>1</sup> H OBTENU EN SOLUTION DANS CDCL <sub>3</sub> AVANT LE CYCLE DE POLYMERISATION .....	99
FIGURE 2-39: SPECTRE RMN <sup>1</sup> H OBTENU APRES "GONFLEMENT" DANS CDCL <sub>3</sub> APRES POLYMERISATION ET ZOOM SUR LA ZONE DES LIAISONS CH=CH <sub>2</sub> .....	99
FIGURE 2-40: PHOTOGRAPHIE D'UNE TRANCHE D'ADHESIF Q3 6611 (A) SANS DEBULLAGE (B) AVEC DEBULLAGE 1h00 A 70°C .....	100
FIGURE 2-41: EQUATION BILAN DE LA REACTION DE PONTAGE DE L'ADHESIF RTV 7091 .....	100
FIGURE 2-42: COMPARAISON DES PERTES DE MASSES RELEVÉES PAR GRAVIMETRIE POUR LES ATMOSPHERES AMBIANTE ET FROID/HUMIDE.....	102
FIGURE 2-43: COMPARAISON DES PERTES DE MASSES RELEVÉES PAR GRAVIMETRIE POUR LES ATMOSPHERES AMBIANTE ET CHAUD/SEC .....	103
FIGURE 3-1: A) TORSION/CISAILLEMENT , B) TRACTION BOUT A BOUT C) CISAILLEMENT PAR TRACTION OU SIMPLE RECOUVREMENT, D) CISAILLEMENT PAR TRACTION OU DOUBLE RECOUVREMENT ET E) PELAGE [ADAMS, 1984] .....	108
FIGURE 3-2: ECHANTILLON POUR LE TEST COURONNE AVEC L'ADHESIF EPOXY AV119.....	109
FIGURE 3-3: CYLINDRE CENTRAL RECOUVERT DU PAPIER ADHESIF .....	111
FIGURE 3-4: MOULE POUR LES EPROUVETTES DE TEST DE DECHAUSSEMENT .....	111
FIGURE 3-5: EPROUVETTE POUR LE TEST COURONNE.....	112
FIGURE 3-6: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU DEROULEMENT DU TEST .....	112
FIGURE 3-7: COURBE CARACTERISTIQUE OBTENUE APRES DECHAUSSEMENT TOTAL DE L'EPROUVETTE .....	113
FIGURE 3-8: FACIES DE RUPTURE APRES DECHAUSSEMENT TOTAL .....	113
FIGURE 3-9: COURBE CARACTERISTIQUE OBTENUE LORS D'UNE RUPTURE MIXTE, MAJORITAIREMENT INTERFACIALE .....	114
FIGURE 3-10: FACIES DE RUPTURE OBTENU LORS D'UNE RUPTURE INTERFACIALE A 70% .....	114
FIGURE 3-11: COURBE CARACTERISTIQUE OBTENUE LORS D'UNE RUPTURE COHESIVE DANS L'ADHESIF.....	115
FIGURE 3-12: FACIES DE RUPTURE APRES RUPTURE COHESIVE DANS L'ADHESIF .....	115
FIGURE 3-13: DEFORMATION AFFINE D'UNE CHAÎNE.....	117
FIGURE 3-14: SCHEMATISATION DE LA TRACTION UNIAXIALE .....	118
FIGURE 3-15: COMPARAISON ENTRE LA MODELE ET LA COURBE EXPERIMENTALE, D'APRES [TRELOAR, 1975] ...	119
FIGURE 3-16: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU CISAILLEMENT PUR .....	120
FIGURE 3-17: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU TEST DE CISAILLEMENT PUR .....	120
FIGURE 3-18: COMPARAISON ENTRE LA THEORIE STATISTIQUE ET LES DONNEES EXPERIMENTALES POUR UN ESSAI DE CISAILLEMENT PUR [TRELOAR, 1975] .....	120



FIGURE 3-19: EPROUVETTE DE TEST COURONNE AVEC L'ADHESIF Q3 6611 ET UN CYLINDRE CENTRAL EN ULTEM 1000.....	124
FIGURE 3-20: REPRESENTATION DES ELEMENTS ET DES CONDITIONS AUX LIMITES .....	126
FIGURE 3-21: PARTIE DE LA COURBE EXPERIMENTALE FORCE- DEPLACEMENT PERMETTANT DE VALIDER LE MODELE .....	126
FIGURE 3-22: DEPLACEMENT EN MM SELON Y AVEC UNE FORCE APPLIQUEE DE 1kN .....	127
FIGURE 3-23: VECTEURS DEPLACEMENT AU SEIN DE L'EPROUVETTE DU TEST COURONNE.....	127
FIGURE 3-24: REPARTITION DES CONTRAINTES EN MPA $\sigma_{xx}$ , $\sigma_{yy}$ ET $\sigma_{xy}$ DANS LA COURONNE D'ADHESIF .....	128
FIGURE 3-25: CONTRAINTES EN MPA $\sigma_{xx}$ ET $\sigma_{xy}$ .....	129
FIGURE 3-26: MISE EN EVIDENCE DE LA ZONE COMPRESSION PAR LES FORCES DE REACTION SUR LES ELEMENTS DE CONTACT POUR UNE FORCE APPLIQUEE DE 1,5kN .....	129
FIGURE 3-27: MORPHOLOGIE DE LA SURFACE D'UN CYLINDRE D'ULTEM 2300 AVEC STRIES MARQUEES .....	132
FIGURE 3-28: MORPHOLOGIE DE LA SURFACE D'UN CYLINDRE D'ULTEM 2300 AVEC DES STRIES FAIBLEMENT MARQUEES .....	132
FIGURE 3-29: MORPHOLOGIES DES DEUX SURFACES ETUDIEES (A) USINAGE LENT (B) USINAGE RAPIDE.....	134
FIGURE 3-30: IMAGE DE L'ULTEM® 2300 NON TRAITE PAR MEB .....	136
FIGURE 3-31: IMAGE DE L'ULTEM® TRAITE CORONA PAR LA TECHNIQUE DU MEB .....	136
FIGURE 3-32: MORPHOLOGIE DE SURFACE D'UN CYLINDRE EN CUIVRE NICKELE APRES TRAITEMENT ACIDE NITRIQUE .....	138
FIGURE 3-33: COURBE DE SORPTION DE L'EAU GLYCOLEE A 90°C DANS L'ULTEM 2300 .....	141
FIGURE 3-34: FORMULE DU MOTIF UNITE DE L'ULTEM®.....	141
FIGURE 3-35: SPECTRE INFRAROUGE DE L'ULTEM® 2300 AVANT IMMERSION ET AVEC IMMERSION.....	142
FIGURE 3-36: PROPRIETES THERMOMECHANIQUES COMPAREES DE L'ULTEM 2300 EN VIEILLISSEMENT DANS L'EAU GLYCOLEE.....	143
FIGURE 3-37: COURBE DE SORPTION DANS L'EAU GLYCOLEE A 90°C DE L'ULTEM 1000 .....	143
FIGURE 3-38: COURBE DE SORPTION DANS L'EAU GLYCOLEE A 90°C DE L'ADHESIF Q3 6611 .....	144
FIGURE 3-39: THERMOGRAMMES DE L'ADHESIF Q3 6611 .....	145
FIGURE 3-40: ANALYSE THERMOMECHANIQUE COMPAREE LORS DE RAMPES EN TEMPERATURES POSITIVES ET NEGATIVES.....	146
FIGURE 3-41: ANALYSE THERMOMECHANIQUE: COMPARAISON ENTRE UN ECHANTILLON NON VIEILLI ET VIEILLI. ....	147
FIGURE 3-42: PENETRATION DE L'EAU PAR DIFFUSION CAPILLAIRE, D'APRES.....	149
FIGURE 3-43: MECANISME D'ENDOMMAGEMENT PAR L'EAU DES JOINTS ADHESIFS, D'APRES [COGNARD, 2000]. ....	150
FIGURE 3-44: DEFINITION DE $W_A$ ET $W_{AL}$ .....	151
FIGURE 3-45: RAPPEL DE LA MORPHOLOGIE D'UNE SURFACE D'ALUMINIUM 2024 APRES ANODISATION PHOSPHORIQUE, D'APRES [VENABLES, 1979] .....	155
FIGURE 3-46: IMAGE AFM OBTENUE APRES ANODISATION PHOSPHORIQUE SUR UNE SURFACE D'ALUMINIUM 2017A .....	156
FIGURE 3-47: RESULTATS OBTENUS AVEC LA METHODE A DEUX LIQUIDES SUR UNE SURFACE D'ALUMINIUM 2017A APRES ANODISATION PHOSPHORIQUE .....	156
FIGURE 4-1: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU TEST DU ROND DE SERVIETTE .....	161
FIGURE 4-2: REPARTITION DE LA CONTRAINTE EN CISAILEMENT POUR LE TEST DU "ROND DE SERVIETTE" D'APRES [ADAMS, 1978] .....	162
FIGURE 4-3: COURBE REPRESENTANT LA CONTRAINTE EN FLUAGE EN FONCTION DE LA VITESSE DE FLUAGE STATIONNAIRE .....	163
FIGURE 4-4: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES EPROUVETTES ET DU MONTAGE UTILISE POUR LES EXPERIENCES DE FLUAGE EN CISAILEMENT PAR COMPRESSION .....	164
FIGURE 4-5: COURBE REPRESENTANT LE LOGARITHME DE LA VITESSE DE FLUAGE STATIONNAIRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE DE L'ADHESIF .....	164
FIGURE 4-6: COURBES REPRESENTANT LA VITESSE DE FLUAGE STATIONNAIRE (A) POUR DES ECHANTILLONS NEUFS (B) APRES PRE VIEILLISSEMENT THERMIQUE .....	165
FIGURE 4-7: INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT PHYSIQUE SUR LES PROPRIETES EN FLUAGE D'UN ELASTOMERE SBR EN DESSOUS DE SA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE.....	167
FIGURE 4-8: COURBE REPRESENTANT LA VITESSE DE FLUAGE STATIONNAIRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .....	167
FIGURE 4-9: INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE FLUAGE AUX PETITES DEFORMATIONS .....	169
FIGURE 4-10: COMPARAISON DES PROPRIETES EN FLUAGE AUX PETITES DEFORMATIONS POUR UN POLYMER SECC ET SATURE EN EAU .....	170
FIGURE 4-11: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MONTAGE EN TRACTION DU DMTA V .....	172
FIGURE 4-12: REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN ASSEMBLAGE EN SIMPLE RECOUVREMENT .....	173
FIGURE 4-13: INFLUENCE DE L'EPaisseur SUR LE DEPLACEMENT MESURE D'UN JOINT EN SIMPLE RECOUVREMENT .....	175
FIGURE 4-14: MONTAGE UTILISE POUR REALISER LES EPROUVETTES EN SIMPLE RECOUVREMENT, REPRESENTA AVEC DES SUBSTRATS DE 13MM DE LARGEUR .....	176

FIGURE 4-15: RESULTATS CARACTERISTIQUES OBTENUS LORS D'UN BALAYAGE EN DEFORMATION EN ASSEMBLAGE .....	176
FIGURE 4-16: (A) REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'EPROUVETTE DE TORSION CIRCULAIRE (B) REPARTITION DE LA CONTRAINTE EN CISAILEMENT DANS LE JOINT [ADAMS, 1978] .....	177
FIGURE 4-17: RESULTATS OBTENUS LORS DU BALAYAGE EN DEFORMATION REALISES SUR TROIS TYPES D'ECHANTILLONS .....	179
FIGURE 4-18: MONTAGE UTILISE POUR PLACER LES ECHANTILLONS DE CISAILEMENT PAR TORSION DANS LE RHEOMETRE .....	180
FIGURE 4-19: COURBE DE PRISE EN MASSE DES ECHANTILLONS IMMERGES DANS L'HUILE ESSENTIELLE A 1°C ...	185
FIGURE 4-20: COMPARAISON MODELE ET COURBES EXPERIMENTALES POUR DEUX TEMPS DE VIEILLISSEMENT ..	186
FIGURE 4-21: CALCUL DE LA VITESSE DE VIEILLISSEMENT .....	187
FIGURE 4-22: COMPARAISON MODELE ET COURBES EXPERIMENTALES POUR DEUX TEMPS DE VIEILLISSEMENT ..	188
FIGURE 4-23: RESUME DES RESULTATS OBTENUS ET CALCUL DE LA VITESSE DE VIEILLISSEMENT .....	189
FIGURE 4-24: COURBE DE PRISE EN MASSE D'ECHANTILLONS IMMERGES DANS LE CYCLOHEXANE, LE THF, LE CHLOROFORME .....	191
FIGURE 4-25: COMPARAISON DES RESULTATS ET DE LA FONCTION KWW POUR DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT .....	192
FIGURE 4-26: CALCUL D'UNE VITESSE DE VIEILLISSEMENT .....	194
FIGURE 4-27: COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DU MODELE DE KWW POUR DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT .....	194
FIGURE 4-28: CALCUL D'UNE VITESSE DE VIEILLISSEMENT POUR DES ASSEMBLAGES IMMERGES DANS LE CYCLOHEXANE .....	196
FIGURE 4-29: VARIATION DE LA MASSE D'ECHANTILLONS IMMERGES DANS UNE SOLUTION D'ACIDE NITRIQUE A 5% EN VOLUME .....	196
FIGURE 4-30: SPECTRES INFRAROUGE COMPARES ENTRE UN ECHANTILLON NEUF ET APRES 720H D'IMMERSION.	197
FIGURE 4-31: (A) PROPRIETES THERMOMECHANIQUES EN TRACTION COMPAREES POUR DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT (B) ZOOM SUR LA $T_{\alpha}$ .....	198
FIGURE 4-32: INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT CHIMIQUE SUR $M_c$ .....	199
FIGURE 4-33: COURBE DE FLUAGE DEPLACEMENT=F(TEMPS) AVEC EVAPORATION .....	199
FIGURE 4-34: COMPARAISON DES COURBES EXPERIMENTALES ET DES MODELES POUR DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT .....	200
FIGURE 4-35: COMPILATION DES RESULTATS ET CALCUL DE LA VITESSE DE VIEILLISSEMENT .....	201
FIGURE 4-36: RESULTATS OBTENUES LORS DE L'IMMERSION D'ASSEMBLAGES EN SIMPLE RECOUVREMENT DANS L'ACIDE NITRIQUE A 5% .....	201
FIGURE 4-37: CALCUL DES VITESSES DE VIEILLISSEMENT DE DEUX MECANISMES DISTINCTS .....	203
FIGURE 4-38: COURBE REPRESENTANT $\log B_T$ EN FONCTION DE $\log T_A$ .....	203
FIGURE 4-39: COMPARAISON ENTRE LA COURBE EXPERIMENTALE ET LA COURBE PREDITE PAR LA SUPERPOSITION TEMPS / TEMPS DE VIEILLISSEMENT .....	204
FIGURE 4-40: COMPARAISON DES COURBES OBTENUES A DIFFERENTS TEMPS DE VIEILLISSEMENT EN RELAXATION SUR ASSEMBLAGES EN TORSION CIRCULAIRE .....	205
FIGURE 4-41: COMPILATION DES RESULTATS ET CALCUL D'UNE VITESSE DE VIEILLISSEMENT .....	205
FIGURE 4-42: TRACE DE $\log B_T=F(\log T_A)$ .....	206
FIGURE 4-43: COMPARAISON ENTRE COURBE DE RELAXATION EXPERIMENTALE OBTENUE POUR UN TEMPS DE VIEILLISSEMENT DE 768H ET LA COURBE OBTENUE AVEC LES PARAMETRES PREDITS .....	207

## INTRODUCTION

Le collage est une technique d'assemblage qui remonte à la plus haute antiquité. En effet, la nature est généreuse en solutions pour le collage. Citons parmi les nombreuses largesses de la nature, la chair visqueuse du fruit du gui que les Romains utilisaient pour piéger les petits oiseaux, le jus de gousse d'ail pressée (employé au début du XXe siècle par les lunetiers pour parfaire le maintien des verres dans leur monture), la gomme arabique extraite de plusieurs variétés d'acacias, (la gomme arabique est le principal composant de la pastille Valda®, qui, comme on le sait, colle aux dents!), la sève résineuse des conifères, les farines de céréales, les blanc et jaune d'oeuf ainsi que le miel (utilisé au Moyen Âge et au début de la Renaissance pour lier les pigments colorés et coller les feuilles d'or sur les manuscrits enluminés), la cire d'abeille (employée pour imperméabiliser les premières céramiques et pour les sceaux), la caséine du lait (utilisée au début du XXe siècle dans l'aéronautique naissante), etc., car les exemples ne manquent pas. Plus récemment, une révolution importante se produit à la fin des années 1930 avec la découverte des résines époxydes en 1937.

S'il suffit comme le faisait les romains d'utiliser l'albumine des blancs d'œufs pour coller la feuille d'or sur du bois, alors coller semble facile et avantageux. Et, en effet, cette technique d'assemblage présente de nombreux avantages, comme l'aptitude à assembler des matériaux de nature très différente, la meilleure répartition des contraintes, le gain de poids, la diminution des points de corrosion. Pour autant, le collage reste une technique d'assemblage complexe. La préparation des surfaces doit être minutieuse, les réactions de réticulation des adhésifs sont parfois longues, la résistance mécanique de tels assemblages est limitée par les propriétés de l'adhésif lui-même, et, admettons le, la durée de vie des ces assemblages n'est jamais connue avec précision.

D'un point de vue industriel donc, si le collage est intéressant en termes de coûts et d'allègement des structures, il est encore difficile d'évaluer avec précision la fiabilité, dans le temps et en service, des joints collés. L'incertitude est amplifiée si les assemblages sont soumis à des environnements agressifs (forte humidité, température élevée, produits corrosifs, ...). Ce constat provoque toujours, par conséquent, une certaine réticence dans les bureaux d'études vis-à-vis de cette technique d'assemblage.

C'est dans ce contexte que la recherche sur une méthodologie globale d'étude sur la durabilité d'assemblages collés à base d'adhésifs silicone prend toute sa signification. En essayant de montrer la fiabilité accrue de tels assemblages utilisés dans le packaging de convertisseurs de puissance intégrés, cette étude tente d'aller à l'encontre des préjugés ayant cours sur cette technique d'assemblage

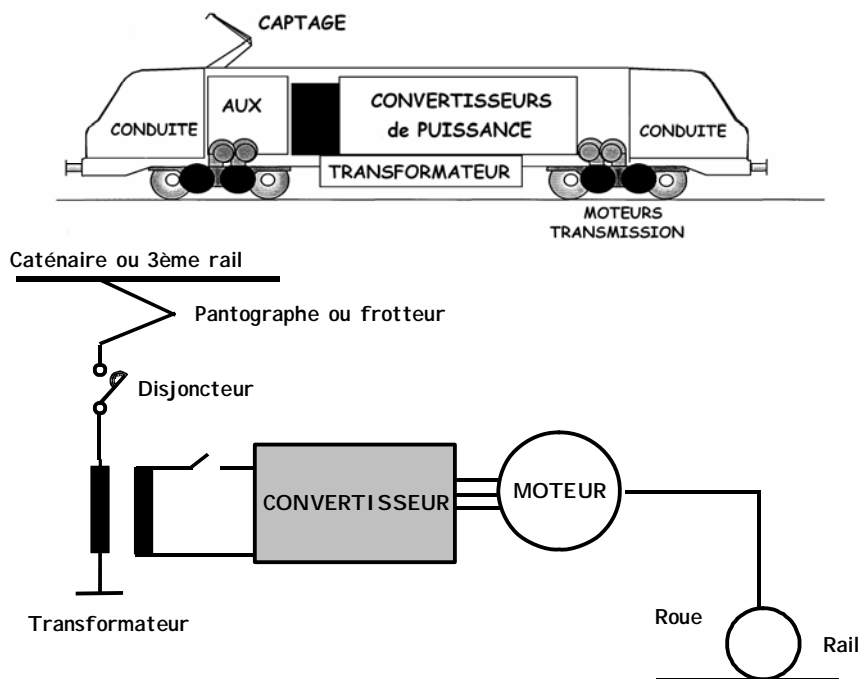
C'est au Laboratoire Génie de Production (LGP) de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes que s'est déroulé l'essentiel des manipulations expérimentales. Au sein de ce laboratoire, une activité de recherche sur la durabilité des joints collés structuraux à substrats céramiques y a été développée depuis quelques années. Les travaux de recherche ont été menés en étroite collaboration avec les ingénieurs et doctorants du laboratoire commun P.E.A.R.L. (Power Electronics Associated Research Laboratory), implanté sur le site d'Alstom Transport à Séméac (65).

Notre travail sur la durabilité d'assemblages collés s'inscrit dans une étude sur la fiabilité de technologies d'intégration, liées à la conception d'un module de puissance appelé interrupteur. Celui-ci constitue un sous-ensemble de l'onduleur de tension qui est un convertisseur utilisé pour transformer et modeler les caractéristiques de l'énergie électrique transportée le long d'une chaîne de traction, afin de piloter les moteurs.

Avant toute chose, il convient d'exposer le contexte technologique de l'étude afin de mettre en évidence l'enjeu industriel et l'intérêt scientifique de l'étude. C'est l'objet de ce chapitre qui abordera des notions comme la chaîne de traction électrique, l'intégration de puissance ou encore la fabrication des interrupteurs intégrés. La seconde partie du chapitre s'attachera à établir le cahier des charges que devra respecter le collage et ainsi à dégager les principales voies d'étude de la durabilité des liaisons collées en milieu chaud/humide.

### L'interrupteur dans la chaîne de traction électrique

Actuellement, la plupart des locomotives sont équipées d'une chaîne de traction électrique (figure 1-1).



**Figure 1-1: (a) locomotive et (b) chaîne de traction électrique**

Le groupe auxiliaire (AUX) représenté sur la figure 1-1 (a) sert à alimenter en courant les différentes rames constitutives du train (éclairage, prises de courant, climatisation,...).

La chaîne de traction (figure 1-1 (b)), quelle que soit la puissance mise en jeu, est la succession de plusieurs fonctions élémentaires (figure 1-1) liées essentiellement à la distribution de l'énergie électrique utilisée ou alimentation, à son captage et à sa conversion en énergie mécanique.

Ainsi l'alimentation est assurée par la caténaire pour les trains ou par un conducteur latéral (3ème rail) pour le métropolitain par exemple.

Le captage est réalisé sur la caténaire par le pantographe des locomotives ou par le frotteur sur le 3ème rail.

La chaîne de traction comprend aussi un disjoncteur, pour la protection haute tension, lequel assure la coupure du circuit de puissance en cas de défaut électrique important. Cette chaîne finit avec le contact roue - rail qui est à l'origine de la technologie des bogies, lesquels assurent les fonctions de roulement, de support de charge de l'engin moteur et de transmission des efforts de traction et de freinage.

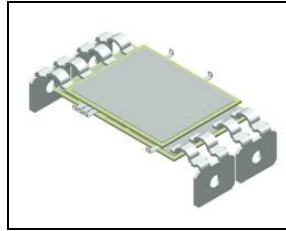
La conversion de l'énergie électrique est assurée par le convertisseur de puissance, dont le fonctionnement sera évoqué plus loin. Suit la conversion électro-mécanique réalisée par le moteur à induction (synchrone ou asynchrone) dont l'utilisation croissante depuis 1980 est liée au développement important des semi-conducteurs de puissance.

Le convertisseur de puissance, dispositif à base de semi-conducteurs de puissance, transforme donc l'énergie électrique captée en une énergie électrique variable en amplitude et en fréquence afin de piloter les moteurs.

Quelle que soit sa fonction, le convertisseur est constitué des éléments suivants:

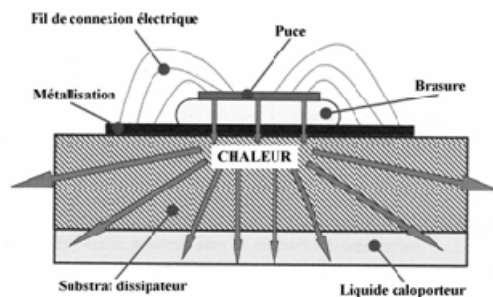
- plusieurs modules de puissance, les éléments de base du convertisseur,
- d'allumeurs qui commandent ces composants,
- de capacités,
- de bus-bar qui permettent l'acheminement du courant aux modules,
- un refroidisseur.

L'élément de base du module est l'interrupteur (nom de la fonction électronique qu'il assure) représenté figure 1-2 et l'association de ceux-ci dépend du schéma électrique. Ces interrupteurs sont constitués de plusieurs puces semi conductrices IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) et de diodes.



**Figure 1-2: Représentation d'un interrupteur**

Ces puces sont déposées sur un substrat électriquement isolant à grande conductibilité thermique pour assurer le transfert de chaleur dissipée par les puces. Ce transfert est limité par la conductivité des matériaux et par les résistances thermiques d'interface entre les couches successivement empilées (figure 1-3). Cette quantité de chaleur est ensuite évacuée par le système de refroidissement à fluide caloporteur ou par convection naturelle.



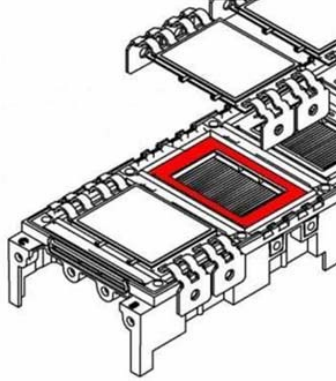
**Figure 1-3: Le transfert de chaleur à travers l'empilement**

### Intégration de puissance et fabrication des modules

Le principe de l'intégration de puissance (ou hybridation) peut se résumer ainsi : « plus de puissance dans un minimum de place ». Cela se traduit par la réalisation de blocs fonctionnels (modules) qui remplissent une fonction complète dans un seul packaging (boîtier). L'intérêt de l'intégration est alors globalement de réduire les coûts et le volume des convertisseurs. Les marchés visés sont ceux de l'électronique de puissance (vitesse variable, traction, ...) et des marchés émergents comme les véhicules électriques.

Dans le cas des convertisseurs, l'intégration revient à regrouper les éléments nécessaires à la conversion d'énergie (interrupteur, commande, refroidisseur,...) au plus proche des puces de puissance. L'objectif est aussi de faire passer le maximum de courant et d'optimiser la surface utile de composant ( $\text{cm}^2$  de silicium) en diminuant le nombre de puces et donc en augmentant la compacité du système. L'augmentation de l'intensité du courant implique un accroissement de la chaleur dissipée par les composants laquelle devient alors le facteur limitant. Dans la conception des modules intégrés, il est donc nécessaire de considérer en même temps le module et son système de refroidissement car augmenter l'efficacité du

module de puissance revient à diminuer la résistance thermique du système module - refroidisseur. Cette exigence peut être satisfaite en réduisant le nombre de couches dans l'empilement du module, en utilisant des matériaux électriquement isolant à bonne conductibilité thermique (nitrure d'aluminium, AlN) ou encore en augmentant les performances des refroidisseurs (microcanaux, plaque à eau, cuves à immersion, ...).



**Figure 1-4: Représentation schématique de l'interrupteur sur le boîtier**

La réalisation de composants de puissance intégrés impose donc la pluridisciplinarité. Les métiers d'électronicien de puissance, de thermicien, de concepteurs de circuits intégrés, de mécanicien ou encore de spécialistes des matériaux sont mis à contribution. Ce constat est à l'origine de la création sur le site d'ALSTOM Transport à Tarbes, d'un laboratoire commun P.E.A.R.L. : "Power Electronics Associated Research Laboratory", regroupant des industriels et des laboratoires universitaires.

Les étapes critiques de la fabrication des modules sont présentées ci-après:

- Collage du substrat AlN sur le boîtier en Ultem 2300 (G.E Plastics): Les liaisons boîtier (Ultem) / substrat (AlN recouvert de cuivre nickelé), sont réalisées par un maintien mécanique et l'étanchéité est assurée par un joint silicone. Pour la suite de l'étude, les deux interfaces considérées seront adhésif / Ultem 2300 et adhésif / cuivre nickelé
- Encapsulation dans un gel diélectrique : le polymère est un gel silicone. Cette étape est importante car plusieurs kilovolts sont appliqués sur des distances inférieures au millimètre.
- Assemblage des modules élémentaires par collage à l'aide d'un adhésif silicone

#### Contraintes liées au collage

Le but de notre étude est donc de réaliser les liaisons cuivre nickelé / Ultem (voir figure 1-4) et Ultem / Ultem par collage et d'en étudier la fiabilité dans un environnement humidotherme.

Cet assemblage devra supporter des contraintes inhérentes au fonctionnement en service des moteurs et aux procédés de fabrication de l'interrupteur en salle blanche. Les fonctions que devra assurer le joint collé sont principalement :

- l'étanchéité vis-à-vis du liquide de refroidissement car le joint est directement en contact avec la circulation d'eau glycolée. D'autre part, l'adhésif devra posséder une bonne inertie chimique vis-à-vis du liquide caloporteur (mélange eau - éthylène glycol) à une température de 70°C.
- une stabilité thermique car l'assemblage sera soumis à des variations de température en service qui se situeront dans une plage de -40°C à 70°C, correspondant à la température maximale de l'eau glycolée en fonctionnement.
- une isolation électrique compte tenu des tensions d'utilisation.
- une flexibilité de l'adhésif afin de compenser les dilatations différentielles entre la céramique (AlN) et le thermoplastique (Ultem).

Cette dernière exigence est difficile à satisfaire, et a orienté le choix vers les silicones, seule famille d'adhésif regroupant toutes ces caractéristiques.

La durée de vie souhaitée pour l'interrupteur et par conséquent pour le joint adhésif est de 20 ans. Cet impératif pose les problématiques générales de l'étude : par quels moyens évaluer la durée de vie d'un collage ? Comment améliorer la durée de vie de l'assemblage ? Si l'expérience accumulée à travers de nombreuses études dans le domaine de l'adhésion permet de répondre à la seconde interrogation, il n'en est pas de même pour la première car elle repose sur la compréhension de phénomènes qui ne sont pas, à l'heure actuelle, totalement élucidés.

De plus, il est difficile d'établir une corrélation entre le comportement à long terme en service d'un assemblage et les résultats d'essais de vieillissement effectués en laboratoire : est-il possible de se rapprocher au plus près des conditions de fonctionnement, de sorte à rendre l'extrapolation la plus exacte possible. Qu'attendre de tels tests ?

Toutes ces questions constituent la base de l'intérêt de notre travail sur la durabilité de joints collés par l'étude de la dégradation d'interfaces en milieu agressif.

Une grande partie des études en durabilité rapportées dans la littérature sont relatives aux assemblages collés structuraux. Dans ce domaine, les auteurs ont étudié l'influence de la nature des substrats à assembler, de la température, du taux d'humidité sur la durabilité de tels assemblages. Pour ce faire, ils ont créé des géométries spécifiques d'étude comme le



cisaillement par traction (norme ASTM D1002-05), le clivage (ISO 15107) et bien d'autres et l'on ne saurait les citer toutes quant Mittal en inventorie plus de 300.

En revanche, il n'existe que peu d'études publiées concernant la durabilité d'assemblages à base d'adhésifs silicone. C'est pourquoi, nous souhaitons au travers de cette étude proposer une méthodologie concernant l'investigation de la durabilité de tels assemblages qui prendrait en compte à la fois les propriétés à la rupture de tels assemblages et les propriétés mécaniques aux petites déformations (plus proches des conditions d'utilisation dans les systèmes embarqués).

Nous débuterons ce manuscrit par une présentation des concepts et résultats fondamentaux d'études en durabilité afin de familiariser le lecteur avec cette démarche scientifique spécifique. Après un rappel sur les théories de l'adhésion, les phénomènes responsables de l'adhésion des silicones et les notions spécifiques relatives à la durabilité seront présentées. Nous ne nous limiterons pas dans ce chapitre au vieillissement humidotherme mais étendrons notre vision de l'approche prédictive visée par toute étude en durabilité au vieillissement physique par relaxation structurale.

Le second chapitre présente les matériaux de l'étude et s'attarde sur les spécificités des silicones. Puis les dispositifs expérimentaux utilisés sont présentés et les protocoles associés détaillés. Nous nous attarderons ensuite sur les traitements de surface utilisés dans l'étude. Enfin, ce chapitre se termine par l'exposé des méthodologies utilisées et les résultats obtenus concernant l'optimisation des procédés de réticulation des adhésifs mis en oeuvre.

Une étude en durabilité implique le choix d'une géométrie d'étude de l'adhérence au cours du vieillissement, or la plupart des géométries existantes sont adaptées aux adhésifs rigides. Aussi, le troisième chapitre est-il consacré au choix d'un test d'adhérence adapté aux silicones. Le test utilisé dans cette partie permet par le mode de sollicitation impliqué "d'ouvrir" l'interface. Donc, notre géométrie devra elle aussi solliciter l'interface en ouverture. C'est pourquoi nous avons choisi le test couronne. Cette géométrie particulière comprend deux cylindres concentriques, l'un central représente le substrat et le second sous forme de couronne est constitué d'adhésif. Ce test initialement conçu pour les adhésifs époxy, a été développé au sein du laboratoire; nous l'avons adapté aux silicones. Ainsi après un rappel sur la mécanique des élastomères, la seconde partie du chapitre présente l'étude par éléments finis qui permettra de prévoir les sites d'amorçage de fissure et de valider le test. Puis dans la troisième partie, nous nous attacherons à étudier la sensibilité du test à divers paramètres de surface. Enfin, cette géométrie devrait nous permettre d'étudier l'évolution de l'adhérence au cours d'un vieillissement humidotherme, non sans avoir au préalable étudié le comportement des matériaux massiques vis-à-vis d'un tel vieillissement.

Dans un quatrième chapitre, et parce qu'il est difficile de relier une perte d'adhérence à une diminution de la fonction d'assemblage en service, nous avons décidé d'étudier le comportement aux petites déformations au cours du vieillissement. C'est le fluage et la relaxation qui permettront d'évaluer les modifications qui interviennent au cours du vieillissement. C'est pourquoi dans une première partie, nous nous attacherons à détailler les variations de propriétés que permettent de mesurer fluage et relaxation. Puis une démonstration de l'efficacité et du caractère prédictif de la méthode sera mis en évidence dans une seconde partie. Enfin, dans une dernière partie nous appliquerons cette méthode à l'étude de l'influence d'un vieillissement humidotherme sur nos assemblages aux petites déformations.

## **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique**

Toute personne travaillant dans le collage le dira, il convient de distinguer deux aspects dans l'étude d'assemblages collés: les interactions entre deux surfaces d'une part –d'un grand intérêt pour le chercheur qui veut comprendre et expliquer- et l'énergie nécessaire à la séparation de deux surfaces d'autre part –qui revêt un aspect pratique nécessaire à l'utilisateur d'assemblages. Ces deux phénomènes portent respectivement les noms "d'adhésion" et "d'adhérence". Et si on ne devait retenir qu'une définition, alors citons Buffon: "deux objets adhérent en vertu de la force d'adhésion et leur union qui en résulte est l'adhérence".

Au-delà de ces notions de vocabulaire qui seront plus amplement détaillées ultérieurement, l'objectif de ce chapitre est d'introduire et de détailler les notions et concepts nécessaires à la compréhension de l'ensemble du mémoire.

C'est pourquoi après avoir détaillé quelques théories de l'adhésion et des phénomènes responsables de l'adhésion des silicones, nous donnerons certains concepts et résultats fondamentaux concernant la durabilité d'assemblages collés. Enfin, nous nous attarderons sur le vieillissement physique des polymères vitreux et ses conséquences. La superposition temps / temps de vieillissement, moyen le plus efficace d'étudier les conséquences du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques des polymères, sera introduite. Enfin, les phénomènes de gonflement dans les élastomères seront abordés.

### **1.GENERALITES SUR L'ADHESION**

#### **1.1.Adhésion et adhérence : deux notions distinctes**

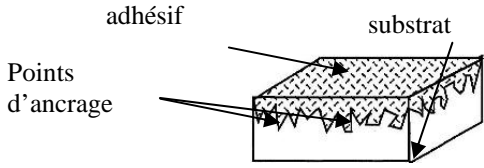
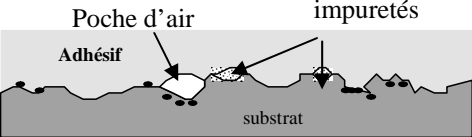
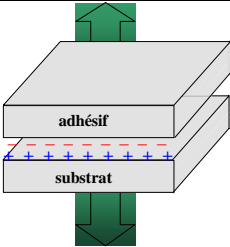
Assembler deux corps met en jeu un certain nombre de processus qui font appel à des disciplines telles que la chimie, la physique des surfaces, la rhéologie ou encore la mécanique.

Adhésion et adhérence sont deux notions fondamentales. De racine étymologique proche, ces deux concepts sont distincts et il convient de s'accorder sur leurs définitions respectives:

- l'adhésion découle de l'ensemble des liaisons physico-chimiques (Van der Waals, électriques, électrostatiques, dipolaires, covalentes, ioniques...) pouvant s'établir à l'interface de deux corps en contact. L'adhésion est de nature atomique ou moléculaire. Elle est limitée à l'interface entre deux matériaux.
- l'adhérence est définie comme la force macroscopique ou l'énergie nécessaire pour séparer les deux corps en contact adhésif. Elle relève de la nécessité pratique de caractériser la résistance à la rupture d'un joint adhésif.

## **1.2. Théories sur l'adhésion**

Il n'existe pas de théorie générale de l'adhésion. Chacune des théories exposées ci-dessous permet d'expliquer certains résultats expérimentaux, mais confrontées les unes aux autres elles semblent souvent contradictoires. D'après la littérature, l'adhésion s'explique à l'aide de différents mécanismes détaillés dans le tableau 1-1, construit d'après la trame chronologique de Derail [Derail, 1995]. Les théories de la liaison chimique et de l'adsorption sont quant à elles plus amplement détaillées.

Théorie ou modèle	Auteurs et référence	Idée principale	Schéma illustratif	Remarques
Théorie de l'ancrage mécanique	Mac Bain et Hopkins [MacBain, 1925]	L'augmentation de la surface de contact substrat/adhésif liée à la rugosité des substrats conduit à l'augmentation de l'adhérence	 <p><b>Figure 1-1: Modèle de l'ancrage mécanique, d'après [Rives, 1999]</b></p>	Théorie valable pour les substrats rugueux ou poreux (bois, alliages métalliques anodisés,...) [Haidara, 2003]. L'adhésion est possible avec des surfaces lisses [Johnson, 1971].
Théorie des couches de faible cohésion	Bickerman [Bickerman, 1968]	Postulat de l'existence d'une interphase La résistance à la rupture de l'assemblage collé dépend de cette interphase	 <p><b>Figure 1-2: Interaction entre les différentes couches de faible cohésion, l'adhésif et le substrat, d'après [Helt, 1998]</b></p>	Il s'agit plus d'une discussion sur le lieu d'une rupture qu'une description de mécanisme d'adhésion à proprement parler.
Théorie électrostatique	Deryagin [Deryagin, 1948]	Cette théorie suppose qu'un transfert d'électrons se crée entre une double couche de charges électriques à l'interface entre l'adhésif et le substrat. L'adhésion serait due à l'existence des forces attractives à travers la double couche électrique.	 <p><b>Figure 1-3: Attraction électrostatique entre adhésif et substrat, d'après [Helt, 1998]</b></p>	Les phénomènes électrostatiques observés lors de la rupture des joints seraient la conséquence et non la cause d'une bonne adhésion

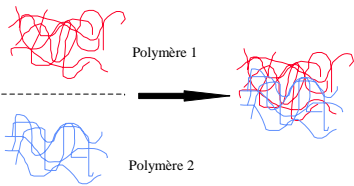
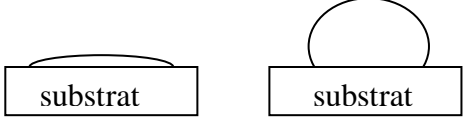
Diffusion et inerdiffusion	Voyustkii [Voyustkii, 1957]	Postulat de l'existence d'une interphase L'adhésion résulte de l'interdiffusion des molécules de chacun des matériaux	 <p><b>Figure 1-4: Interdiffusion de chaînes à l'interface entre deux polymères d'après [Helt, 1998]</b></p>	Valable pour des polymères présentant une solubilité mutuelle ou une mobilité suffisante des macromolécules ou des segments de chaînes
Théorie de l'adsorption et de la mouillabilité	Sharpe et Schonhorn [Sharpe, 1963] Dupré, Zisman	L'adhésion ne pourra être obtenue que si un contact intime entre adhérent et adhérent est établi. Les forces intermoléculaires et interatomiques sont responsables de l'adhésion	 <p><b>Figure 1-5: Exemple d'un bon et d'un mauvais mouillage d'un adhésif sur un substrat</b></p>	Notion d'énergie de surface, de travail réversible d'adhésion.
Théorie rhéologique	Gent et Schultz [Gent, 1972]	L'énergie de séparation ou adhérence est la somme de différentes énergies dissipées au cours du test.	$G = G_0 \times (1 + \Phi(T, V)) \quad (1-1)$ <p>où <math>G_0</math> représente l'énergie réversible d'adhésion liée aux propriétés superficielles des adhérents et <math>\Phi(T, V)</math> un facteur mécanique décrivant la dissipation d'énergie au cours de la déformation irréversible.</p>	Bien adaptée à l'adhésion des élastomères.
Théorie moléculaire	Gent et Ahagon [Ahagon, 1975]	L'adhésion est due à l'existence de liaisons chimiques à l'interface		Principe des agents de couplage

Tableau 1-1 : Théories de l'adhésion

### 1.3. Théorie de la liaison chimique

Dans cette théorie, l'adhésion provient de l'établissement de liaisons spécifiques à l'interface. Ces forces qui régissent l'adhésion permettent d'assurer la cohésion entre deux matériaux à assembler. Ces forces sont de nature intermoléculaire ou interatomique et les niveaux d'énergie mis en jeu diffèrent selon la nature de la liaison considérée comme le montre le schéma figure 1-6b. Par ailleurs la zone d'interaction des différentes forces estimées par analyse électromagnétique sont présentées figure 1-6a et permettent de distinguer deux types d'interaction : les interactions à longue distance et les interactions à courte distance (distance intermoléculaire  $< 0,5\text{nm}$ ):

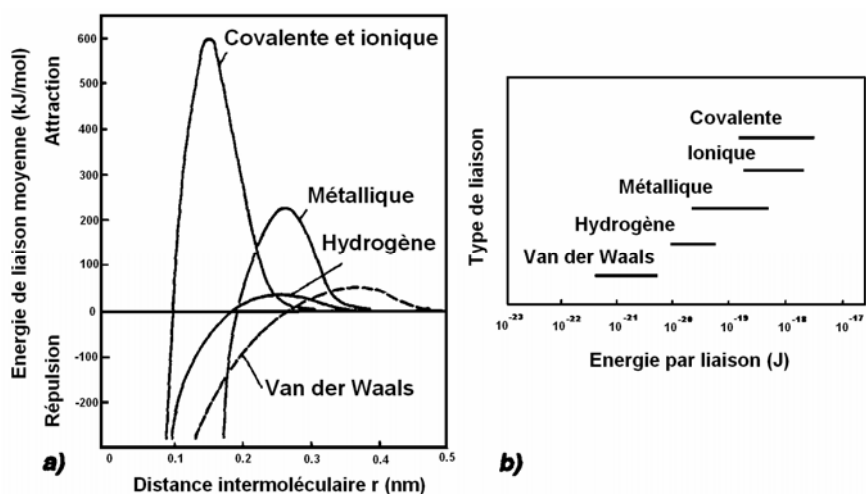


Figure 1-6: Grandeurs caractéristiques (longueur, énergie) associées aux différents types de liaisons interatomiques, d'après [Rives, 1999]

#### 1.3.1. Forces à longue distance

Ces forces se caractérisent par des distances d'interaction élevées (1nm), que l'on regroupe sous le terme général de « forces de Van der Waals ». Ce sont des interactions de faible énergie ( $< 10\text{kJ.mol}^{-1}$ ), qui varient en fonction de  $1/d^6$ , où  $d$  est la distance entre deux molécules ou groupements en interaction. Elles sont divisées en trois sous groupes, en fonction des effets à l'origine de ces interactions. On distingue les:

- Interactions de Keesom

Elles interviennent entre molécules ou groupements d'atomes possédant un moment dipolaire permanent, résultante d'une distribution de charges asymétrique. On dit que ce sont des interactions dipôle/dipôle.

- Interactions de Debye

Elles s'établissent à la faveur de l'apparition d'un moment dipolaire induit (polarisation induite par la présence d'une molécule présentant un moment dipolaire permanent). On dit donc que ce sont des interactions dipôle induit/dipôle.

- Forces de London

Dans une molécule dépourvue de moment dipolaire permanent, la distribution moyenne des charges est symétrique mais à un instant donné, l'arrangement des noyaux et des électrons peut présenter une dissymétrie entraînant l'apparition d'un moment dipolaire instantané et par conséquent de moments induits dans les molécules voisines. Ce sont des interactions dipôle induit/ dipôle induit.

### **1.3.2. Forces à courte distance**

Ce sont des liaisons interatomiques avec une distance d'interaction inférieure à 0,4nm. Elles regroupent les liaisons covalentes, ioniques ou métalliques.

- La liaison covalente est créée par la redistribution des électrons des couches périphériques qui se déplacent sur des orbitales communes. On parle de "mise en commun d'électrons de valence et de création de doublets d'électrons". Les énergies des liaisons covalentes varient entre quelques dizaines et  $1000\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Due à la forme des orbitales, ce type de liaison est directionnel.
- La liaison ionique est formée par interactions électromagnétiques entre deux ions de signe contraire. Son énergie est comparable à celle des liaisons covalentes comme le montre la figure 1-6 (b). L'énergie de liaison varie en  $1/r$ , où  $r$  est la distance entre premiers voisins, et cette liaison est non orientée.
- Liaisons hydrogène: Difficile à classer, ce type de liaison n'appartient pas à proprement parler à une catégorie. Il est communément admis que ces liaisons s'établissent entre un atome d'hydrogène légèrement chargé positivement d'une première molécule et des doublets électroniques (de l'oxygène dans le cas de l'eau) d'une autre molécule. Compte tenu du faible rayon d'un atome d'hydrogène ( $r=0,03\text{nm}$ ), l'atome a la capacité de s'approcher suffisamment des doublets, pour que ce type de liaison soit classé dans les liaisons à courte distance. Les énergies de ces liaisons sont comprises entre 10 et  $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Cette théorie suggère que la distance nécessaire pour que l'adhésion existe entre substrats et adhésif ne peut dépasser la distance d'interaction. En tenant compte de la rugosité, inévitable quelle que soit la surface considérée, une telle condition impliquerait que la surface de collage effective soit faible si l'adhésif ne peut pénétrer dans ces aspérités. Ceci introduit tout naturellement la notion de mouillage par l'adhésif liquide de la surface. D'où la théorie de l'adsorption qui introduit la notion de mouillage.



## 1.4. Mouillabilité et adhésion

Dans la théorie de l'adsorption, l'adhésion de deux solides résulte des interactions interfaciales se développant lors de la mise en contact de deux surfaces. Ces interactions sont regroupées, sous deux types :

- interactions Lifshitz - Van Der Waals, notées D, qui regroupent les interactions de London, de Keesom et de Debye, décrites précédemment. Fowkes [Fowkes, 1987] les a regroupées sous le terme d'interactions dispersives
- interactions acide / base, notées ND, que Fowkes [Fowkes, 1987] a regroupées sous le terme d'interactions non dispersives, qui lui permit d'interpréter la notion d'interactions polaires utilisée avant lui.

Le travail nécessaire à la séparation réversible d'une interface entre deux solides a et b à l'équilibre est le travail réversible d'adhésion  $W_a$ , représenté figure 1-7. Il s'exprime par:

$$W_a = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} \quad (1-2)$$

où  $\gamma_a$  et  $\gamma_b$  sont respectivement les tensions de surface des solides a et b, et  $\gamma_{ab}$  la tension interfaciale entre a et b.

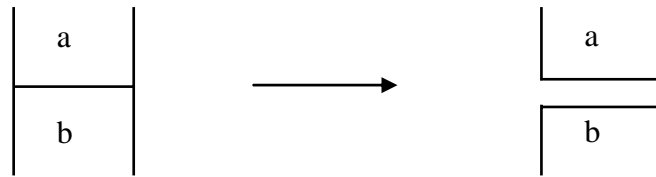


Figure 1-7: Travail réversible d'adhésion, d'après [Wu, 1982]

Dans la conception de Young qui regroupe les interactions mises en jeu en deux catégories dispersives D et non dispersives ND, il s'exprime

$$W_a = W_a^D + W_a^{ND} \quad (1-3)$$

Lorsqu'on dépose une goutte de liquide sur un solide, celle-ci adopte une configuration particulière reflétant les interactions se produisant entre le solide et le liquide. La forme adoptée par la goutte à l'équilibre thermodynamique correspond à l'énergie libre minimale du système substrat solide/goutte en présence du milieu gazeux environnant. Dès 1805, Young [Young, 1805] a proposé une représentation vectorielle des forces agissantes, qui est donné sur la figure 1-8

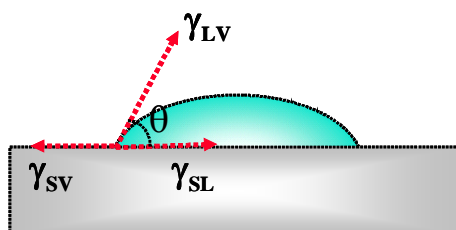


Figure 1-8: Mouillage d'un solide par une goutte de liquide, équilibre thermodynamique

L'équation de Young correspond à l'équilibre du système en négligeant la pression d'étalement  $\pi_e$  (diminution d'énergie libre de surface consécutive à l'adsorption de la vapeur du liquide déposé, couramment négligeable pour des angles de contact différents de zéro [Wu, 1982]). L'équation de Young permet de relier la tension superficielle du liquide ( $\gamma_{Lv}$ ), l'énergie libre de surface du solide ( $\gamma_{sv}$ ) en présence de la vapeur du liquide, l'énergie libre d'interaction solide-liquide ( $\gamma_{sL}$ ) et l'angle de contact  $\theta$ . On assimile le plus souvent  $\gamma_{Lv}$ , tension superficielle du liquide  $\gamma_L$ . Avec ces notations, l'équation de Young s'écrit :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos \theta \quad (1-4)$$

L'expression du travail d'adhésion devient:

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (1-5)$$

La relation ci dessus traduit bien le caractère indissociable de la théorie de l'adsorption et la notion de mouillabilité

## **2. GENERALITES SUR LA DURABILITE**

Le mot durabilité est trompeur. Bien qu'ayant la même racine que durée, étudier la durabilité ne revient pas systématiquement à estimer la durée de vie d'un système. Il s'agit en réalité de vérifier que l'assemblage assurera une fonction pérenne au cours de sa vie, et cela passe par une conservation de ses propriétés voire un abattement acceptable sous l'effet du vieillissement. Dans l'environnement ferroviaire, les contraintes auxquelles le joint est soumis sont sévères. En effet, dans cet environnement chaleur et humidité se combinent.

L'eau agit à l'interface milieu extérieur/polymère, mais aussi au coeur du polymère, ce qui est possible grâce au déplacement des molécules d'eau dans la matière, appelé phénomène de diffusion. Ce phénomène est présenté dans ce chapitre, et nous détaillerons quelques analyses mathématiques le décrivant. Puis après nous être attardés sur les conséquences de la diffusion d'eau dans un polymère, nous détaillerons l'action d'autres paramètres risquant d'avoir une action accélératrice sur le vieillissement des matériaux. Des informations plus complètes sont présentées par Petit et coll. [Petit, 2005], [Petit, 2006] dans deux articles de synthèse récents sur la durabilité des assemblages collés.

### **2.1. Action de l'eau sur les adhésifs**

#### **2.1.1. Diffusion de l'eau dans un adhésif**

L'évaluation de l'affaiblissement de l'assemblage nécessite tout d'abord l'étude du comportement au vieillissement de l'adhésif massique, à travers la détermination des cinétiques d'absorption d'eau et la caractérisation des effets physiques et chimiques de l'eau sur le polymère.

La quantité de matière diffusant dans la direction  $x$  au travers d'une unité de surface par unité de temps, est appelée le flux et est relié au gradient de concentration  $\frac{\partial c}{\partial x}$  par la première loi de Fick

$$F_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1-6)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion d'un liquide.

Cette équation n'est valable que dans le cas d'un régime permanent, c'est-à-dire dans le cas où les concentrations au point  $x$  ne varient pas avec le temps. Ce cas n'est pas représentatif du phénomène de sorption. C'est alors la seconde loi de Fick qui s'applique, et s'écrit

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] \quad (1-7)$$

Si la diffusion est unidirectionnelle dans la direction  $x$ , comme par exemple lors du phénomène de sorption dans un film fin, la seconde loi de Fick s'écrit plus simplement

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1-8)$$

Ces équations ont des solutions appropriées à des conditions aux limites données. La cinétique de diffusion est donnée par la résolution de l'équation 1-(8). Aux temps courts, cette solution s'écrit:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-9)$$

où  $M_t$  est la masse d'eau absorbée au temps  $t$ ,  $M_\infty$  la masse d'eau absorbée à saturation et  $l$  l'épaisseur de l'échantillon.

Le coefficient de diffusion peut être déterminé expérimentalement, si la prise en diffusant ne dépasse pas 60% (partie linéaire de la courbe), par la tangente de la courbe

$$\frac{M_t}{M_\infty} = f \left( \frac{\sqrt{t}}{l} \right). \text{ On en déduit le coefficient de diffusion } D \text{ par la relation}$$

$$D = \frac{\pi a^2}{16 M_\infty^2} \quad (1-10)$$

où  $a$  est le pente de la tangente à la courbe.

### **2.1.2. Conséquences de l'absorption d'eau**

Le tableau 1-2 résume l'ensemble des actions que l'eau peut avoir sur un polymère, une fois qu'elle a pénétré le réseau.

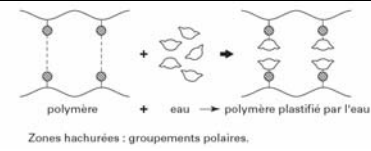
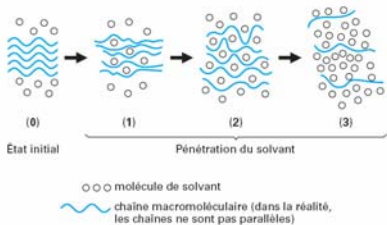
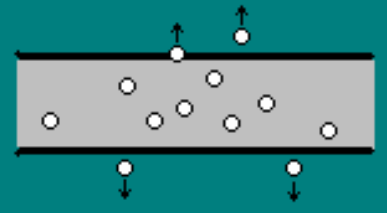
	Effet	Causes	Conséquences	Schématisation
Réversible	Plastification	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pénétration de l'eau dans le réseau tridimensionnel</li> <li>• Rupture de liaisons secondaires responsables de la cohésion du matériau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminution du module d'Young</li> <li>• Diminution de la limite d'élasticité</li> <li>• Augmentation de la déformation à rupture</li> </ul>	 <p>polymère + eau → polymère plastifié par l'eau Zones hachurées : groupements polaires.</p> <p><b>Figure 1-9: Rupture par l'eau des liaisons secondaires dans le polymère, d'après [Verdu, 1990]</b></p>
	Evolution de la température de transition vitreuse $T_v$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'effet plastifiant entraîne une augmentation de la mobilité moléculaire</li> <li>• Changements de conformation pour des températures inférieures</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminution de la <math>T_v</math></li> <li>• Loi des mélanges applicable pour calculer nouvelle <math>T_v</math></li> </ul> $\frac{1}{T_v} = \frac{w_1}{T_{v1}} + \frac{w_2}{T_{v2}} \quad (1-11)$ <p>avec <math>T_{vi}</math> la <math>T_v</math> des composants et <math>w_i</math> le pourcentage massique des composants.</p>	 <p>Etat initial (0) → (1) → (2) → (3) Pénétration du solvant</p> <p>○ ○ ○ molécule de solvant ~~~~~ chaîne macromoléculaire (dans la réalité, les chaînes ne sont pas parallèles)</p> <p><b>Figure 1-10: Plastification par un solvant, d'après [Colombini, 2002]</b></p>
	Réticulation secondaire	Mouvements des petites molécules facilité	Les molécules n'ayant pas réagi se combinent	
Irréversible	Gonflement	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dans un premier temps, les molécules d'eau se placent dans le volume libre</li> <li>• Puis une fraction d'eau se lie au polymère par liaisons hydrogène</li> </ul>	<p>Désenchevêtrement des chaînes</p> <p>Possibilité d'endommagement physique irréversible</p>	
	Hydrolyse	<p>L'eau réagit avec certains groupements du réseau</p> <p>Soit latéraux (rare)</p> <p>Soit au sein même de la chaîne</p>	<p>Coupure du squelette</p> <p>perte, à terme, des propriétés mécaniques</p>	$\sim X-Y \sim + H_2O \longrightarrow \sim X-OH + H Y \sim$ <p><b>Figure 1-11: Equation générale de l'hydrolyse, d'après [Verdu, 1990]</b></p>
	Lessivage	départ des molécules d'adjuvants présentes à la surface puis diffusion des molécules du cœur vers la surface.		 <p><b>Figure 1-12: Exemples de mécanismes de lessivage ou d'exsudation, d'après [Verdu, 1990]</b></p>

Tableau 1-2: Différentes actions de l'eau sur un polymère

## **2.2.Facteurs influençant la durée de vie de joints collés.**

Même pour un joint collé présentant des propriétés optimales à l'élaboration, il est impossible de garantir le maintien de ces dernières en fonctionnement. En effet, en service les joints sont soumis à des sollicitations qui peuvent l'endommager, ce sont :

- la température,
- l'application d'une contrainte mécanique
- l'environnement, l'humidité dans la plupart des cas.

Ce sont les trois facteurs d'endommagement de l'adhésif lui-même en tant que polymère, mais aussi du joint. Dans le cas du joint, les mécanismes d'endommagement sont plus complexes que dans le cas de l'adhésif massique. Une fois au sein de l'assemblage, l'eau affaiblit la tenue du joint par une combinaison de mécanismes impliquant à la fois l'interface et l'adhésif lui-même. Comme l'eau, chacun des facteurs température et contrainte a, à lui seul, une action délétère sur la résistance mécanique des assemblages et peut conduire à une perte totale de l'adhérence.

Il convient néanmoins de préciser que ces sollicitations n'ont d'effet que sous un certain seuil. Par exemple, Cognard [Cognard, 2000] relate une étude menée par en 1969 par Bodnar sur l'évolution de joints collés avec des adhésifs époxy entre lames d'aluminium 2024 exposés pendant trois ans à différents climats. Exposés à l'atmosphère sèche du désert de l'Arizona Yuma), la résistance à la rupture des joints n'a pas changé après trois ans. Exposés à l'atmosphère humide de la jungle de Panama, certains assemblages se décolle spontanément sous le seul poids du substrat. De même, la progression de la rupture par clivage d'assemblages d'acier inoxydable avec différents adhésifs ne se produit qu'à partir d'une humidité environnante de 70% [Cognard, 1988]. Donc, il existe un taux d'Humidité Relative (H.R) en dessous duquel l'humidité n'a pas d'action délétère sur les joints collés. Ainsi, d'après ces constatations et en l'absence de contrainte appliquée, un assemblage devrait avoir une durée de vie infinie dans les conditions ambiantes.

Ainsi, lors d'une étude en durabilité, et plus spécialement lorsqu'une durée de vie doit être estimée, les propriétés telles que la résistance à la rupture ou l'inertie vis-à-vis du milieu de vieillissement sont d'un grand intérêt.

### **2.2.1.Influence de la température**

#### **a) Superposition temps / température**

Expérimentalement, le comportement d'un polymère à température élevée pour des temps courts (ou des fréquences élevées) est identique au comportement à basse température pour des temps longs (ou des fréquences basses). Les résultats présentés par Ferry [Ferry, 1980] supportent ce propos. Il s'agit des courbes représentant les valeurs de la complaisance

dynamique  $J'$  du polyméthacrylate de n-octyle en fonction de la fréquence pour différentes températures (figure 1-13):

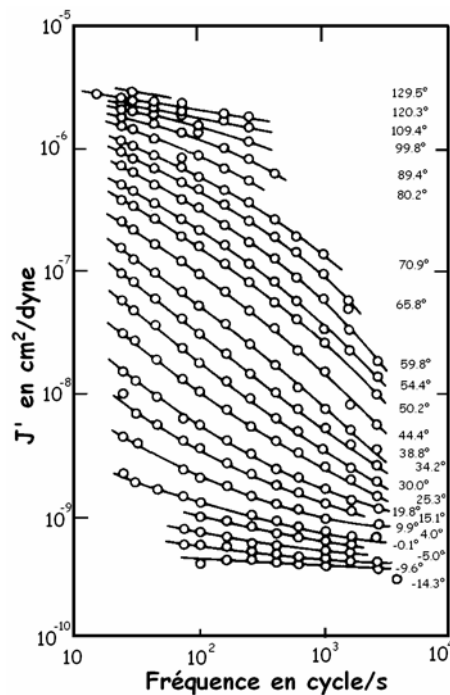


Figure 1-13: Evolution de  $J'$  en fonction de la fréquence [Ferry, 1980]

Pour des températures élevées, supérieures à 120°C, la complaisance est élevée et varie peu avec la température. C'est le domaine caoutchoutique, qui correspond à des températures supérieures à la température de transition vitreuse. Pour des températures inférieures à -5°C en revanche, la complaisance est basse, et varie peu avec la température, c'est le domaine vitreux.

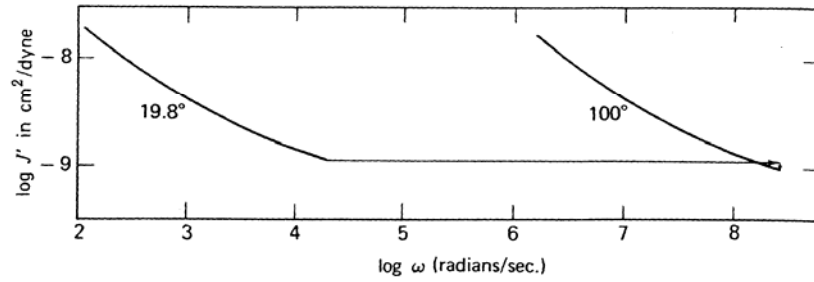
Entre ces deux températures, entre les comportements vitreux et caoutchoutique, les fonctions viscoélastiques varient très fortement avec la température.

Ce comportement peut être expliqué en termes de temps de relaxation qui diminue rapidement quand la température augmente. Ainsi, dans l'état vitreux, on a  $\omega\tau_i > 1$  avec  $\omega$  la fréquence et  $\tau_i$  le temps de relaxation  $i$ . Il n'y a donc pratiquement pas de changement de configuration pendant la déformation. A contrario, dans l'état caoutchoutique,  $\omega\tau_i \ll 1$ , donc les mouvements des segments de chaînes sont possibles.

Entre les deux, temps de sollicitation et de relaxation sont voisins, d'où cette forte variation des valeurs de  $J'$ .

Cette courbe montre que les effets de la température et de la fréquence sur un polymère sont équivalents. Ceci est vrai si la totalité du spectre de relaxation est affecté d'une même manière par la température. Par conséquent la réponse rhéologique d'un polymère à une fenêtre fréquentielle expérimentale pour une température donnée est celle de ce polymère dans une autre gamme de fréquences à une autre température

Il est donc possible de superposer l'ensemble des courbes par un déplacement le long de l'axe des temps vers une température de référence  $T_0$ . Ce vecteur de translation horizontal est noté  $a_T$ , et est représenté schématiquement sur la figure 1-14



**Figure 1-14: Représentation du vecteur de translation  $a_T$  [Ferry, 1980]**

De là on peut écrire, par exemple pour la compliance en fluage

$$J(T_0, t) = \frac{\rho(T_0)T_0}{\rho(T)T} J\left(T, \frac{t}{a_T}\right) \quad (1-12)$$

et pour la compliance dynamique

$$J'(T_0, \omega) = \frac{\rho(T_0)T_0}{\rho(T)T} J'(T, \omega a_T) \quad (1-13)$$

$$b_T = \frac{\rho(T_0)T_0}{\rho(T)T}$$

La courbe obtenue par superposition de toutes les courbes obtenues à différentes températures, appelée courbe maîtresse représente alors les propriétés viscoélastiques du matériau sur une gamme de fréquences plus vaste que celle accessible expérimentalement pour une température de référence.

Ainsi, en double échelle logarithmique, on établit la courbe à la température  $T$  à partir de celle à la température de référence  $T_0$  par une translation horizontale de  $\log(a_T)$  et une translation verticale de  $\log(b_T)$ . Le facteur de translation vertical  $b_T$  est de nature entropique.

Les variations du facteur horizontal  $a_T$  en fonction de la température diffèrent selon l'état du polymère.

Dans le cas où la température de référence  $T_0$  est supérieure à  $T_v + 100^\circ\text{C}$ , le coefficient de translation horizontale peut être ajusté par une loi d'Arrhenius, permettant alors de calculer une énergie d'activation  $E_a$

$$\ln(a_T) = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (1-14)$$

$E_a$ , l'énergie d'activation est exprimée en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , et est principalement fonction de la microstructure du polymère.

En revanche, lorsque la température de référence est comprise entre  $T_v$  et  $T_v + 100^\circ\text{C}$ , on utilise l'équation de Williams, Landel et Ferry [Williams, 1975] pour ajuster la variation en température du coefficient de translation. Cette dernière s'écrit:

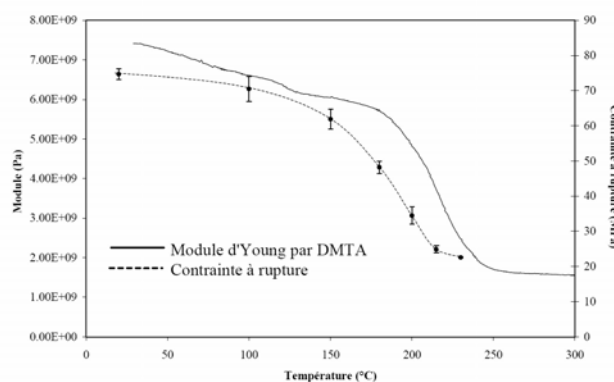
$$\text{Log}(a_T) = - \left[ \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \right] \quad (1-15)$$

Dans laquelle  $T_0$  est la température de référence,  $C_1$  un coefficient ajustable sans dimension et  $C_2$  un coefficient en température en Kelvin.

**b) Effet de la température sur les assemblages collés: quelques résultats expérimentaux caractéristiques.**

Il faut distinguer la dégradation chimique, irréversible, à température élevée ( $T > 300^\circ\text{C}$ ) des changements physiques réversibles, comme ceux évoqués précédemment.

Buch [Buch, 2000] utilise diverses techniques pour étudier l'influence de la température sur les propriétés de l'adhésif époxy modifié EA9689. Sur un rhéomètre équipé d'un montage en flexion et pour une fréquence appliquée de 5 Hz, il mesure le module d'Young  $E$  en fonction de la température. Parallèlement des essais de traction donnent la valeur de la contrainte à rupture en fonction de la température d'essai. La figure 1-15 présente une comparaison des résultats obtenus avec ces deux techniques:

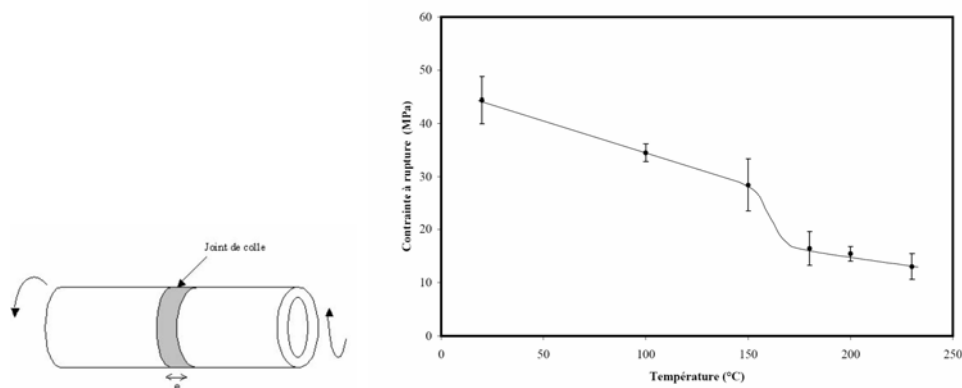


**Figure 1-15: Comparaison des résultats obtenus en flexion sur un rhéomètre et en traction [Buch, 2000]**

Les courbes obtenues sont d'allures très proches, ce qui suggère qu'il est possible d'expliquer la chute des propriétés mesurées par les modifications structurales engendrées par la transition vitreuse.

Par ailleurs, il utilise la torsion pour montrer l'influence de la température sur les propriétés d'un assemblage entre l'acier inoxydable Z10CNT18 et l'adhésif époxy modifié EA9689. Les assemblages collés ont été testés en cisaillement par torsion à différentes températures, de 20 à 250°C. Sur une machine spécialement développée, les tests sont réalisés à vitesse de déformation constante jusqu'à la rupture. La géométrie retenue est celle du "Napkin Ring", [de Bruyne, 1951] : 2 cylindres creux sont collés bout à bout par un anneau d'adhésif. La figure 1-16 montre la géométrie de l'éprouvette et les résultats obtenus.





**Figure 1-16: Résultats obtenus en utilisant le "napkin ring" test [Buch, 2000]**

Il est intéressant de rapprocher la figure 1-16 de l'allure générale de l'évolution de la contrainte à rupture en traction de l'adhésif massique en fonction de la température. En effet, ces courbes ont des allures identiques, soit une brusque diminution de la contrainte au-delà d'une certaine température.

Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la résistance globale d'un assemblage collé est la somme de deux composantes : la résistance de l'interface et la résistance de l'adhésif massique. On peut alors considérer que les phénomènes illustrés par la figure 1-15 sont un couplage entre l'évolution de la résistance de l'adhésif et de l'interface avec la température.

Ainsi, si la contrainte à rupture varie peu jusqu'à 150°C pour l'adhésif massique, cette contrainte présente une diminution importante dès que la température augmente pour les assemblages. Cette baisse peut être attribuée à une diminution des liaisons métal/polymère avec la température à l'interface.

De même, la chute très marquée des propriétés de l'adhésif massique au dessus de 150°C est moins marquée dans le cas des assemblages collés, ce qui montre l'influence des propriétés de l'adhésif sur les propriétés des assemblages collés aux abords de la température de transition vitreuse.

### **2.2.2. Rôle de l'environnement:**

Les deux principaux modes de rupture des joints sont la rupture cohésive dans le joint et la rupture adhésive à l'interface. Il convient, en considérant l'assemblage et pas seulement le joint, d'ajouter la rupture cohésive dans le ou les substrats. On doit en premier considérer que tout joint qui ne présente pas une rupture cohésive au temps zéro est impropre à survivre dans le temps sous les effets combinés d'une contrainte mécanique, de la température et de l'humidité. Mais les joints qui la présentent ne sont pas pour autant des joints durables. Cognard [Cognard, 1987] rappelle que lors du clivage d'un joint collé la fracture initiale en atmosphère « ambiante » est cohésive. Lorsque ce dernier est placé en atmosphère humide la fracture « saute » le long de l'interface.

Comyn et coll. [Comyn, 1997], étudient la durabilité d'assemblages collés entre substrats d'aluminium et un adhésif polysulfide en immersion dans un liquide antigel. Les joints utilisés sont des joints en simple recouvrement sollicités en traction. Ils constatent que l'anodisation phosphorique est le meilleur traitement de surface pour de tels joints car il conduit à une contrainte à rupture maximale de  $680\text{N} \pm 70\text{N}$  et à une rupture cohésive. L'immersion dans le liquide antigel entraîne une action délétère importante sur ces joints qui après 168 jours d'immersion ont une contrainte à rupture de  $48\text{N} \pm 13\text{N}$ , pour une rupture interfaciale. Dans ce cas à la fois l'adhésif et l'interface sont affaiblis par l'immersion dans le liquide antigel.

### **2.2.3. Influence de la combinaison de divers paramètres sur la durabilité**

En général, il est impossible d'étudier l'influence séparée des facteurs température, contrainte et environnement, dont le rôle a été évoqué précédemment. Cette étude d'une manière générale n'est pas souhaitable car en service ces facteurs sont combinés. Nous allons présenter quelques exemples d'études en durabilité, la plupart sur des adhésifs rigides. En effet, force est de constater que si la littérature concernant la durabilité de joints adhésifs structuraux est pléthorique, elle est très limitée en ce qui concerne les adhésifs souples comme les silicones. Les nombreux paramètres en jeu dans le processus de vieillissement ainsi que leur interdépendance font que chaque couple substrats / adhésif se comporte d'une manière qui lui est propre.

Afin d'étudier de la manière la plus précise possible l'effet de l'eau sur la tenue d'un assemblage collé, il est nécessaire de prendre en compte les éventuels effets accélérateurs et la température ou de la contrainte appliquée.

La température est un paramètre important qui permet de réduire la durée des essais. En effet, une élévation de la température active, suivant une loi d'Arrhénius, la diffusion de l'eau et par conséquent le vieillissement humide et la dégradation interfaciale des joints. Cet effet accélérateur de la température est souvent recherché pour une caractérisation rapide de la tenue des assemblages en milieu agressif. Toutefois, cette température d'accélération doit être suffisamment peu éloignée des températures d'utilisation réelles, de manière à garantir que les processus de vieillissement mis en jeu sont les mêmes quelle que soit la température considérée, car comme le rappelle Cognard [Cognard, 2000] « On n'accélère pas la naissance des poussins en faisant cuire un œuf ». De nombreux auteurs le rejoignent sur ce point et critiquent les essais sévérés en invoquant un risque de changement de mécanisme de vieillissement et même une non linéarité des phénomènes quand la température proche ou supérieure à la température de transition vitreuse  $T_v$ .

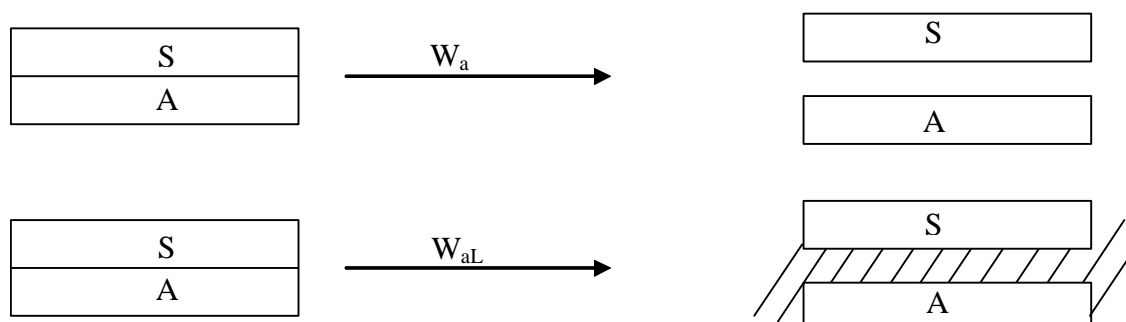
L'application d'une contrainte amplifie aussi les mécanismes de diffusion de l'eau et par conséquent les phénomènes de vieillissement. Le coefficient de diffusion  $D$  augmente avec la charge appliquée, mais les processus mis en jeu sont les mêmes, car l'énergie d'activation de ces derniers reste inchangée [Chateauminois, 1991]. Brewis [Brewis, 1983] présente un exemple édifiant de l'effet accélérateur de la charge sur les processus de dégradation de joints simple recouvrement époxy modifiée/ aluminium 2024. Ces assemblages sont mis sous contraintes par des poids représentant 20% de la contrainte à rupture ou des ressorts et exposés à 45°C / 100% Humidité Relative (H.R). Le temps nécessaire à la rupture dans de telles conditions est enregistré en fonction de la contrainte appliquée. Pour une contrainte appliquée de 2MPa, le temps nécessaire à la rupture est de 30 jours environ. Pour une contrainte appliquée de 6MPa environ, ce temps est inférieur à 10 jours!

### **2.3. Etude prédictive de la durabilité:**

Cependant plusieurs approches permettent de fournir des « indicateurs » sur la durabilité de l'assemblage collé au sein de son environnement. L'approche thermodynamique propose, par exemple, un critère de stabilité du système adhésif. L'approche « expérimentale », basée sur des essais mécaniques, permet de prédire le comportement des joints collés à partir d'essais accélérés effectués en laboratoire et de lois empiriques ou semi empiriques. Les données de sortie sont soit des réductions de résistance mécanique soit des évolutions d'énergies de rupture. L'expérimentateur se place alors, le plus souvent, dans un scénario de « qui peut le plus peut le moins ».

#### **2.3.1. Approche thermodynamique: stabilité intrinsèque de l'interface.**

La stabilité intrinsèque d'une interface substrats/adhésif en présence ou non d'un liquide peut être déterminée à partir d'arguments thermodynamiques, comme démontré par l'étude de Kinloch et Gledhill [Gledhill, 1974]. En effet, le travail thermodynamique d'adhésion  $W_a$  est l'énergie nécessaire pour séparer deux unités de surface formant une interface. Dans un milieu inerte et si seules des forces secondaires sont actives à l'interface, alors il est défini par l'équation (1-5). En présence d'un liquide  $L$ , le travail d'adhésion est alors noté  $W_{aL}$ . La figure 1-17 montre la définition des grandeurs  $W_a$  et  $W_{aL}$ .



**Figure 1-17: Séparation d'une interface dans un milieu inerte et dans un liquide**

$W_{aL}$  s'écrit alors:

$$W_{aL} = \gamma_{SL} + \gamma_{AL} - \gamma_{SA} = 2\gamma_L - W_{SL} - W_{AL} + W_{SA} \quad (1-16)$$

avec S = substrat, A= adhésif et L = liquide milieu de vieillissement.

et

$$W_{SL} = W_{SL}^D + W_{SL}^{ND} = 2\left(\sqrt{\gamma_S^D \times \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^{ND} \times \gamma_L^{ND}}\right) \quad (1-17)$$

$$W_{AL} = 2\left(\sqrt{\gamma_A^D \times \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_A^{ND} \times \gamma_L^{ND}}\right) \quad (1-18)$$

$$W_{SA} = 2\left(\sqrt{\gamma_A^D \times \gamma_S^D} + \sqrt{\gamma_A^{ND} \times \gamma_S^{ND}}\right) \quad (1-19)$$

Si le terme  $W_{aL}$  est positif, cela signifie que l'interface est stable thermodynamiquement.

Dans certains cas,  $W_a$  peut être positif, signe que l'interface est stable dans un environnement inerte, alors que  $W_{aL}$  est négatif; l'interface est alors instable et la deadhésion est spontanée. Pour des raisons cinétiques cependant le déplacement de l'interface par le liquide L peut ne pas être immédiat. Dans ce cas, si le joint est soumis à un tel environnement, le liquide L peut déplacer l'interface. Tout cela aura pour effet de changer le lieu de fracture vers l'interfaciale.

Des exemples de calculs basés sur ces considérations thermodynamiques ont été réalisés par Comyn et coll. [Comyn, 1997] sur des joints d'aluminium collés avec l'adhésif polysulfide évoqué précédemment en présence de plusieurs milieux: eau, liquide antigel et carburant. Si en l'absence de liquide le travail d'adhésion  $W_a$  est positif, il est négatif en présence d'eau et de liquide antigel, comme le montre le tableau 1-3:

Milieu	Air	Eau	Liquide antigel	Carburant
$W_a$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	183 ± 15	-150 ± 15	-20 ± 17	72 ± 16

**Tableau 1-3: Résultat en vieillissement sur assemblages**

Donc ces interfaces sont très instables dans l'eau et le liquide antigel et stables dans le carburant.

Cette approche a aussi révélé que des substrats à haute énergie (oxydes métalliques) sont particulièrement instables en présence d'humidité à cause des phénomènes d'hydratation.

Le modèle thermodynamique n'est pas universel, parce qu'il ne prend pas en compte la contrainte mécanique qui accélère la dégradation du joint. D'autre part, le paramètre temps est absent de ce type de considérations même si ce dernier inconvénient peut être levé en effectuant des mesures d'énergies de surface au cours du temps. Enfin, la prédiction thermodynamique n'est applicable que lorsque les forces agissantes à l'interface sont secondaires (type Van der Waals), et même si ce sont majoritairement les forces rencontrées

lors d'un contact substrat/adhésif, elles sont souvent combinées à des liaisons type acide-base ou covalentes.

Les insuffisances du modèle thermodynamique montrent que la durabilité doit être estimée différemment. L'usage courant est de réaliser des tests de laboratoire, d'extraire les données de sortie (contrainte, énergie de rupture,...) et d'en extrapoler les principales informations au comportement à long terme.

### 2.3.2. Approche expérimentale: prédiction de la durée de vie?

L'équation d'Arrhénius permet de faire des prédictions de durée de vie. Ces prédictions se font d'après les normes NF C266301/1990 et ISO 11346/2004. Dans cette méthode, les modifications physico-chimiques intervenant dans le matériau lors du vieillissement sont accélérées en augmentant la température afin de connaître l'état du matériau à long terme. Cette accélération implique de modifier les constantes de vitesse des processus mis en jeu sans en altérer la nature et les mécanismes. Cette contrainte implique le plus souvent de se limiter à des températures d'études proches de la gamme de températures rencontrée en service.

La détermination de la durée de vie implique donc de fixer un critère de fin de vie, en relation avec les paramètres physiques modifiés lors du processus de vieillissement, processus qui dès lors n'a pas besoin d'être clairement identifié.

La marche à suivre est la suivante. Pour différentes températures d'étude ( $T_1, T_2, \dots$ ) le temps nécessaire pour atteindre le critère de fin de vie est mesuré pour chaque température. ( $t_1, t_2, \dots$ ). Puis, on trace  $\ln(t)=f(1/T)$ , l'ensemble doit donner une droite car rappelons que l'équation d'Arrhénius s'écrit

$$y = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1-20)$$

où  $y$  est une propriété quelconque du matériau affectée par le vieillissement et  $E_a$  l'énergie d'activation du processus. La procédure à suivre est schématisée figure 1-18

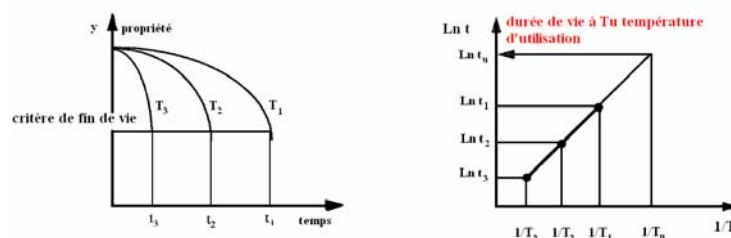


Figure 1-18: Procédure de détermination d'une durée de vie d'après ISO 11346/2004

Dans un esprit similaire, en 1966, Eichhorn [Brockmann, 1983] propose une technique simple d'extrapolation de la durée de vie. Sur des joints en simple recouvrement entre substrats d'acier et un adhésif époxy monocomposant, une charge statique est appliquée. Les échantillons sont immergés dans de l'eau du robinet à différentes températures. Il trace ensuite

la force résiduelle en cisaillement en fonction du temps d'immersion pour chacune des températures étudiées. Il obtient les résultats suivants (figure 1-19):

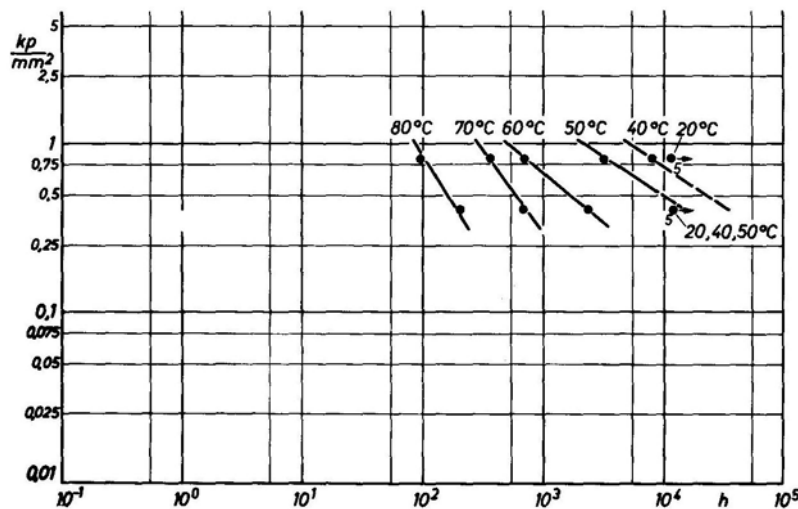


Figure 1-19: Résistance au cisaillement de joints en simple recouvrement soumis à une charge constante et immergées dans de l'eau à différentes températures [Brockmann, 1983]

Le critère de fin de vie fixé est une contrainte résiduelle en cisaillement de 1MPa (0,1kp/mm<sup>2</sup> sur les graphiques), et le temps nécessaire pour l'atteindre est extrapolé par la droite passant pas les points expérimentaux. Pour une température de 40°C, la durée de vie estimée est de 23 ans environ.

De même, il est possible de calculer une durée de vie à partir du test de clivage en coin, comme le montre Cognard [Cognard, 1987]. Ce test simple à mettre en œuvre permet de calculer l'énergie nécessaire pour créer une unité de surface de fracture  $W_s$  à partir de l'étude d'une propagation de fissure de longueur initiale  $a$  sciement initiée.

Il est par ailleurs possible de relier la perte de résistance mécanique au cours du temps à l'énergie de fracture, car par exemple la résistance à la traction  $\sigma$  est proportionnelle à  $W_s^{1/2}$ .

Alors,

$$\left( \frac{\sigma_t}{\sigma_0} \right)^2 = \frac{W_s(t)}{W_s(t_0)} \quad (1-21)$$

où  $\sigma_t$  et  $\sigma_0$  et  $W_s(t)$  et  $W_s(t_0)$  sont respectivement la résistance et l'énergie d'adhésion au bout d'un temps  $t$  et initiales.

Cognard réalise des éprouvettes entre lames d'acier et l'adhésif commercial époxy AV118 qu'il expose à une atmosphère tropicale simulée (40°C, 90% H.R). Il mesure ensuite la variation de la longueur de fissure en fonction du temps, et montre la relation suivante:

$$W_s = 275t^{-0,27} \quad (1-22)$$

avec  $t$  le temps en heures et  $W_s$  en J.m<sup>-2</sup>.

La valeur de l'exposant traduit que le joint perd les 2/3 de sa résistance initiale au bout d'une année d'exposition en atmosphère tropicale. Ou encore connaissant la limite inférieure de résistance acceptable, le temps nécessaire pour l'atteindre peut être calculé.

Levi et coll. [Levi, 1976] ont établi un modèle prédictif basé sur une superposition température– humidité – contrainte pour des assemblages collés à substrats en aluminium sollicités en cisaillement. Ils ont observé qu'une loi de type Arrhénius pouvait être étendue au comportement mécanique des joints adhésifs soumis à la combinaison (température, humidité, contrainte), afin d'en déterminer le temps à la rupture  $t_r$  suivant la relation :

$$\log t_r = c - \log T + \frac{E_a}{2,3RT} - b \frac{\sigma}{T} \quad (1-23)$$

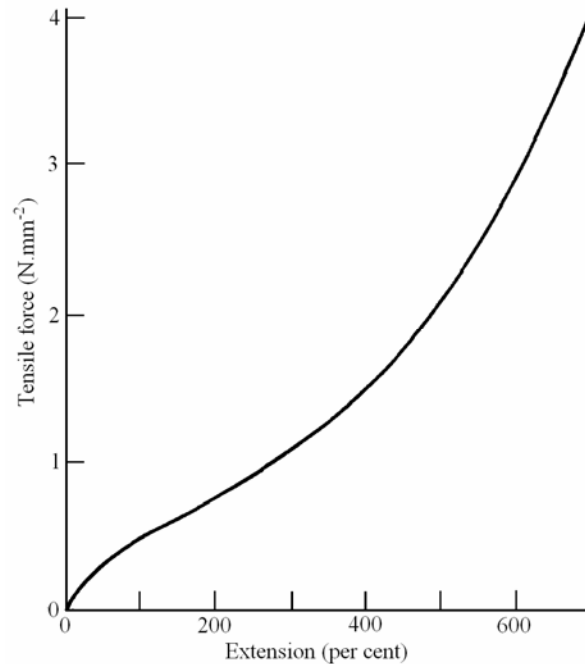
avec  $b$  et  $C$  des constantes,  $E_a$  une énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue appliquée et  $\sigma$  la contrainte appliquée.

À température constante, la courbe  $\log t_r = f(\sigma)$  est une droite. Cette approche empirique peut donc être utilisée pour déterminer la durée de vie en service de joints collés.

Cette revue des modèles sur la prédiction de vie de joints collés n'est pas exhaustive. Elle vise à éclairer le lecteur sur les différents facteurs d'endommagement d'un joint collé et sur leurs actions combinées au sein d'un assemblage en service.

### **3.RESISTANCE A LA FRACTURE DES ELASTOMERES**

Le caoutchouc naturel et ses homologues synthétiques, les élastomères, sont très répandus dans l'industrie. Rappelons que le mot caoutchouc signifie étymologiquement « arbre qui pleure » dans une langue maya, en référence aux coulées de latex qui apparaissent lorsque l'écorce de l'hévéa est abîmée. La caractéristique la plus connue du caoutchouc naturel est sa capacité à subir de grandes déformations, sous l'application de forces modérées. La courbe caractéristique contrainte-déformation en traction est représentée figure 1-20



**Figure 1-20: Courbe caractéristique contrainte déformation obtenue par Treloar [Treloar, 1975]**

Cette courbe montre la relation globalement non linéaire qui relie contrainte et déformation. Aux petites déformations cependant, une relation linéaire existe et dans cette partie de la courbe, un module d'Young peut être calculé. Dans les expériences menées par Treloar représentées figure 1-20, ce module vaut 1MPa environ.

Le caoutchouc peut subir des grandes déformations (jusqu'à plusieurs centaines de pour cent) et revenir ensuite à sa configuration initiale. On remarque toutefois que le matériau n'est pas parfaitement élastique. En effet, lors d'un essai cyclique, à vitesse de déformation constante, il existe une différence entre l'effort mesuré au cours de la charge, et l'effort mesuré lors de la décharge. Pour un chargement cyclique, il y aura donc dissipation d'énergie sous forme de chaleur. Pour le caoutchouc naturel faiblement chargé l'hystérésis reste cependant très faible tant que les déformations sont modérées. En revanche, la dissipation augmente avec le taux de charge [Saad, 2003].

Il faut également évoquer la quasi incompressibilité de ce matériau, dont le volume varie peu même sous de fortes contraintes.



Le terme élastomère regroupera pour la suite l'ensemble des matériaux présentant des caractéristiques similaires à celles évoquées précédemment. Dans ce mot, le préfixe élasto- rappelle les grandes déformations accessibles au matériau et le suffixe -mère évoque la nature polymérique de ces matériaux et les propriétés caractéristiques qui en découlent.

Le problème de la propagation d'une fissure dans un élastomère est complexe, et aujourd'hui encore n'a pas trouvé de solution satisfaisant l'intégralité de la communauté scientifique. En effet, les phénomènes dissipatifs et la non linéarité du comportement des élastomères compliquent grandement l'étude. La mécanique de la rupture s'articule autour de trois approches: locale, énergétique et expérimentale. Dans le cas de nos matériaux, c'est l'approche expérimentale de Rivlin et Thomas [Rivlin, 1953] qui est essentiellement connue et développée. Elle a jusqu'à présent fait l'économie des résultats théoriques, négligeant par nécessité les phénomènes dissipatifs.

Le problème de la propagation d'une fissure dans un élastomère a été conceptualisé dans un article de Rivlin et Thomas en 1953 [Rivlin, 1953]. Ils ont développé un critère de déchirabilité indépendant de l'échantillon considéré. Leur calcul est basé sur les travaux de Griffith [Griffith, 1920] qui représente la lente propagation d'une fissure dans un matériau vitreux comme la transformation de l'énergie élastique stockée dans le matériau en énergie libre de surface. En d'autres termes, à déformation constante, la diminution de l'énergie stockée due à l'augmentation de la longueur de fissure est égale à l'énergie nécessaire à la création de nouvelles surfaces.

Pour des matériaux hyperélastiques, les relations entre contrainte et déformation sont complexes, la concentration de contrainte en bout de fissure -qui gouverne physiquement la propagation- ne peut être déterminée directement. En effet, cette zone est très petite. Cependant en considérant le critère de Griffith [Griffith, 1920] et les propriétés générales des élastomères, Rivlin et Thomas [Rivlin, 1953] ont proposé un paramètre appelé "force ou énergie de déchirabilité" noté  $T$ ; qui donne une indication qualitative de ces contraintes en bout de fissure.

Commune à tous les types de matériaux, l'approche énergétique est une approche globale du phénomène de propagation. Elle est basée sur la notion de taux de restitution d'énergie  $G$ . Le formalisme de cette approche, basé sur la thermodynamique, est très connu pour les petites déformations. Il s'adapte très facilement aux grandes déformations, même si les quantités d'énergie mises en jeu sont plus difficiles à évaluer. Cette méthode se base sur l'expression des principes de la thermodynamique.

Soit un matériau au sein duquel une fissure de longueur initiale  $c$  existe. Ce matériau n'est pas parfaitement élastique. Considérons que ce matériau reçoive une quantité d'énergie  $\partial U_{ext}$  apportée par le travail des forces extérieures, alors d'une manière générale:

$$\partial U_{ext} = \partial U_{el} + \partial U_{di} + \partial U_K \quad (1-24)$$

où  $\partial U_{el}$  est la quantité d'énergie stockée

$\partial U_{di}$  est la quantité d'énergie dissipée dans la structure et localement en tête de fissure

$\partial U_K$  est la variation d'énergie cinétique due à l'incrément de longueur de fissure, négligée dans le cas d'une propagation quasi-statique

On définit par la suite les grandeurs suivantes:

$$R = \frac{\partial U_{di}}{\partial A} \text{ et } G = \frac{\partial U_{ext} - \partial U_{el}}{\partial A} \quad (1-25)$$

où  $R$  est la résistance à la fracture du système et  $G$ , le taux de restitution d'énergie.

A l'équilibre,  $\partial U_K = 0$ , donc  $G=R$ , la fissure n'avance pas. Si la fissure avance, alors  $G-R > 0$ , en d'autres termes une fissure avance si le taux de restitution d'énergie est supérieur à la résistance à la fracture du système.

L'avantage de cette méthode est qu'elle est applicable aussi bien à la propagation d'une fissure au sein d'un matériau mais aussi à une interface collée.

Dans ce dernier cas, l'énergie de rupture peut être exprimée par une expression du type

$$G = G_0 \cdot [1 + \phi(a_T v)] \quad (1-26)$$

où  $G_0$  est l'énergie de rupture à vitesse infiniment lente, et  $\phi(a_T v)$  un terme tenant compte de la dissipation viscoélastique dans le matériau.

Le test JKR est un exemple de propagation de fissure à l'interface entre un élastomère et un substrat rigide. En effet, un moyen d'estimer  $G_0$  implique la détermination de l'énergie nécessaire à la propagation à faible vitesse, notée  $G$ . Cette grandeur est accessible par la méthode du JKR.

Sous la dénomination JKR s'entendent deux géométries, la première considère un contact sphère/sphère et la seconde un contact sphère plan. Par la suite, et parce que les concepts de base et les protocoles sont les mêmes quelle que soit la géométrie envisagée, nous ne présenterons que la géométrie sphère plan.

Ce test a été mis au point en 1971 par Johnson Kendall et Roberts [Johnson, 1971]. Ils proposent une géométrie de test simple et facile à réaliser. Cette technique connaît un nouvel essor grâce aux travaux de Chaudhury [Chaudhury, 1991] qui propose une nouvelle méthode pour réaliser les lentilles en silicone.

L'expérience consiste à mettre en contact une lentille hémisphérique d'élastomère vulcanisé et une surface plane sous l'effet de l'application d'une force  $P$ . La charge est

maintenue afin de permettre aux phénomènes d'adhésion d'apparaître. Une fois la force annulée, une fissure se propage lentement à l'interface, conduite par la dissipation d'énergie dans l'élastomère.

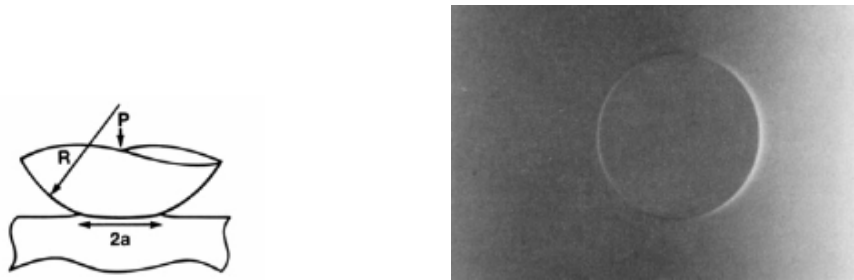


Figure 1-21: Principe de fonctionnement de la géométrie JKR: (a) configuration de test (b) aire de contact

Cette géométrie s'intéresse donc au contact sphère plan. Le modèle s'appuie sur le fait que en présence de forces d'adhésion qui s'instaurent entre un élastomère et un substrat la surface de contact a une surface supérieure à celle prédite par un contact de Hertz (donc en l'absence de toute force d'adhésion à la surface).

L'aire de contact entre la sphère et le plan en présence de force d'adhésion est déterminée par l'équilibre entre l'énergie élastique stocké par la sphère déformée et l'énergie d'adhésion. On peut montrer que dans le cadre de l'élasticité linéaire  $G$  est donné par [Maugis 1999]

$$G = \frac{1}{6\pi K a^3} \left[ \frac{K a^3}{R} - P \right]^2 \quad (1-27)$$

Où  $P$  est la charge appliquée,  $a$  le rayon du contact,  $K$  le module de la lentille et  $R$  le rayon initial de la lentille.

Une des causes des phénomènes d'adhésion entre polymères est liée aux interactions de van der Waals comme nous l'avons exposé au paragraphe 1.3.2. Dans le cas où l'adhésion est due uniquement aux forces secondaires, l'énergie nécessaire à la séparation des deux surfaces en contact correspond à la définition du travail d'adhésion  $W_a$ , donc  $\mathcal{G}_0 = W_a$ .

Creton et coll. [Creton, 1994] ont avantageusement utilisé la technique de JKR pour montrer que l'existence de chaînes de couplages sous forme de copolymères diblocks poly isoprène (PI)-polystyrène (PS) améliore l'adhésion entre une surface recouverte de PS et une lentille en PI. En effet, quand la fissure se propage à l'interface, ces chaînes de couplage sont soit extraites par "suction" soit rompues. Ces chaînes de couplage peuvent soit être adsorbées à la surface soit greffées [Leger, 1999]. Wool [Wool, 1995] propose de comparer ces chaînes de couplage à des clous qui relient la sphère et la surface. La séparation des deux éléments est alors comparable à la séparation de deux planches cloutées. La figure 1-22 montre le phénomène d'extraction de chaînes lors de la propagation d'une fissure.

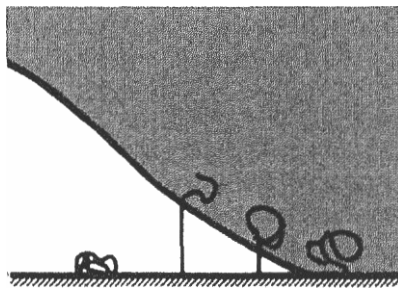


Figure 1-22: Représentation schématisée du phénomène d'extraction de chaînes [Leger, 1999]

Expérimentalement, Brown trouve une augmentation de l'énergie de rupture avec la densité de greffage et la masse molaire de la partie PI du copolymère, en bon accord avec la théorie des connecteurs de Raphaël et de Gennes [Raphaël, 1992]. Cette théorie propose un formalisme de ce phénomène et a permis l'élaboration de modèles basés sur l'extraction de chaînes afin de prédire l'amélioration de l'adhésion due aux modifications de substrats, précédemment exposées. Ils ont été comparés aux résultats expérimentaux obtenus pour divers systèmes élastomériques. Les prédictions principales des théories d'extraction de chaînes ont pour la plupart été vérifiées expérimentalement: la résistance à la fracture du système augmente linéairement avec la masse moléculaire des chaînes et on peut établir pour des densités de greffage faibles:

$$G_0 - W_a = \gamma N \sigma \quad (1-28)$$

Où  $\sigma$  est la densité de greffage des chaînes de couplage,  $N$  leur indice de polymérisation et  $\gamma$  la tension de surface des chaînes de couplages fondues.

Expérimentalement, il a été noté que la fonction  $(G_0 - W_a)/G_0$  atteint un maximum en fonction de la densité surfacique de chaînes comme le montre le graphique obtenu par Léger et coll. présenté figure 1-23. Ceci est dû à l'interpénétration entre l'élastomère et les chaînes. Cette fonction diminue ensuite jusqu'à égaler à nouveau le travail thermodynamique d'adhésion quand la densité de chaînes est trop importante pour permettre l'interpénétration des deux systèmes (figure 1-23).

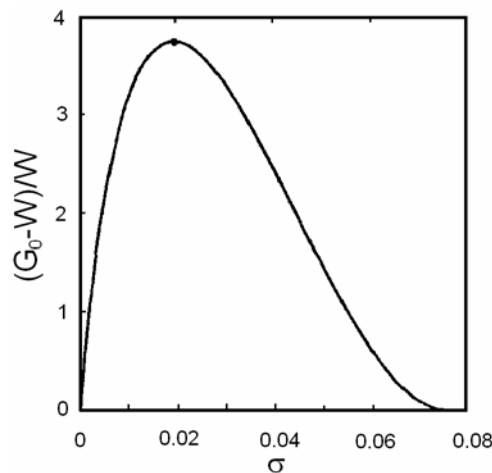


Figure 1-23: Evolution de la fonction  $(G_0 - W)/W$  avec la densité de greffage de chaînes, d'après [Léger, 1999]

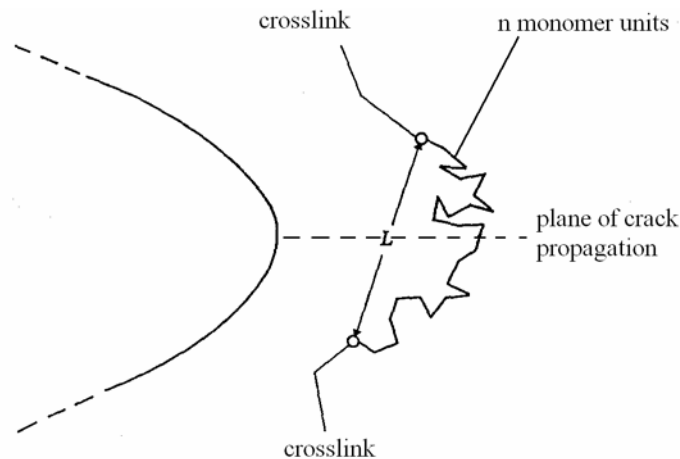
Donc lors de collages de matières plastiques l'interpénétration des deux réseaux joue un rôle primordial sur les propriétés finales de l'assemblage.

Enfin, le moyen le plus efficace d'augmenter l'adhésion d'après Brown [Brown, 1993] est de lier chimiquement des chaînes aux deux réseaux. La propagation de la fissure nécessite des ruptures de liaisons. Le phénomène est alors régi par la théorie de Lake et Thomas [Lake, 1967] sur la propagation de fissure dans un matériau massif.

D'après Lake et Lindley [Lake, 1965], il existe une valeur limite critique au déchirement  $T_0$ . Cette valeur représente une limite en fatigue en deçà de laquelle la durée de vie en service est infinie. Lake et Lindley ont mis en évidence qu'il existe une énergie de rupture limite critique, intrinsèque aux caoutchoucs qu'ils ont testés (naturel, cis polyisoprène, butadiène acrylonitrile) de l'ordre de  $5 \cdot 10^4 \text{ ergs.cm}^{-2}$  ( $50 \text{ J.m}^{-2}$ ). Ceci semble indiquer que cette valeur soit liée exclusivement à la rupture des liaisons covalentes. Lake et Thomas [Lake, 1967] proposent peu de temps après en 1967, l'interprétation moléculaire de ce phénomène la plus communément acceptée.

Dans les théories concernant l'élasticité des élastomères, on appelle chaîne un ensemble de  $n$  monomères, sous ensemble d'une macromolécule, entre deux ponts de vulcanisation successifs. Par la suite, cette terminologie est conservée.

Donc pour qu'une fissure avance, il faut que l'ensemble des chaînes qui intersectent le plan de fracture soient rompues. Les chaînes participant à ce processus sont bien sûr les chaînes dont les ponts de vulcanisation se situent de part et d'autre du plan de fracture.



**Figure 1-24: Représentation schématisée d'une chaîne polymère intersectant le plan de propagation d'une fissure, d'après [Lake, 1967]**

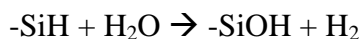
Il suffit, pour réaliser cette condition, de rompre une liaison de cette chaîne. Ceci implique l'extension jusqu'à un état proche de la rupture de l'ensemble des liaisons de cette chaîne. Ainsi dans un réseau uniforme dans lequel toutes les chaînes ont le même nombre de monomères  $\bar{n}$  ayant toutes le même rayon quadratique moyen  $\bar{L}$ ,  $T_0$  est exprimée en multipliant l'énergie nécessaire à la rupture d'une chaîne, qui s'écrit  $\bar{n} U$ , par le nombre de chaînes coupant le plan de fracture dans l'état non déformé  $\frac{1}{2} \bar{L} N$ , soit

$$G_0 = \frac{1}{2} \bar{L} N \bar{n} U = \Sigma U \bar{n} \quad (1-29)$$

où  $N$  est le nombre de chaînes par unité de volume et  $\Sigma$  la densité de chaînes intersectant le plan de propagation.

Il semble donc que la création de liaisons covalentes entre un substrat et un élastomère- un adhésif silicone- reste un excellent moyen de créer des phénomènes d'adhésion efficaces et pérennes.

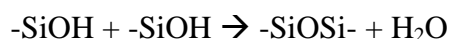
Afin de mettre en évidence leur rôle réel dans ces phénomènes d'adhésion, Perrutz et coll. [Perrutz, 1997] ont réalisé l'expérience suivante. Ils ont utilisé la géométrie JKR non plus en configuration sphère - plan, mais dans la configuration sphère - sphère. Ils ont synthétisé des réseaux siloxane modèles contenant tous un excès de silane. La surface de certaines lentilles ainsi formée est hydrolysée dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  afin de produire des groupements silanols près de la surface selon



Enfin deux surfaces ayant subi le même traitement chimique sont mises en contact et une force de 1mN est appliquée.

Si les surfaces n'ont pas subi d'hydrolyse, seules des interactions physiques sont responsables de l'adhésion, et ils retrouvent  $G=W_a$ .

En présence de silanols,  $G$  augmente rapidement et cette augmentation est d'autant plus importante que la densité de fonction hydrolysée est importante. Ils suggèrent qu'une fois la migration des silanols vers la surface terminée, la surface se réorganise pour exposer les groupements méthyl à la surface et laisser les groupements silanols plus au "cœur". Quand les surfaces sont mises en contact, les silanols forment soit des liaisons hydrogène soit se condensent selon le schéma :



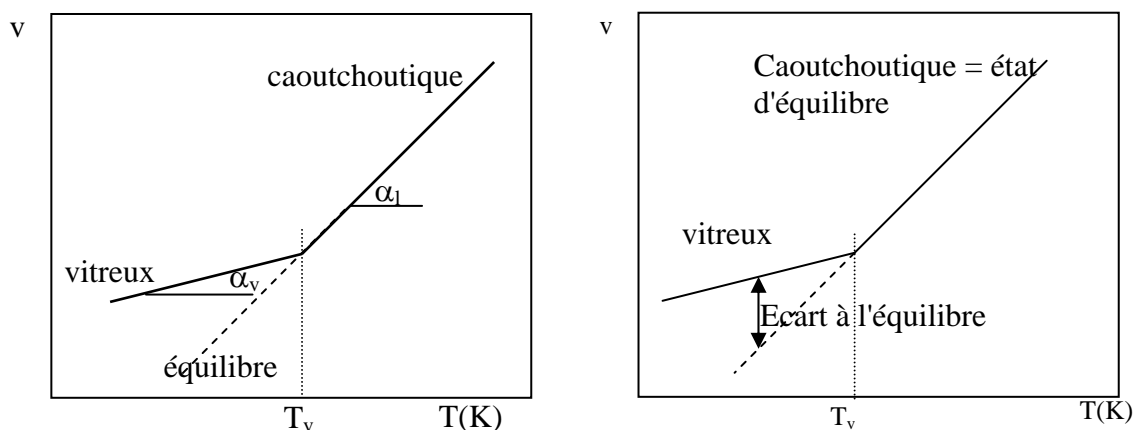
L'énergie nécessaire pour séparer les surfaces ainsi assemblées est donc considérablement augmentée car elle implique des cassures de chaînes polymères.

Par extension, ce mécanisme de modulation d'adhésion peut être appliqué à l'adhésion d'adhésifs silicones sur des surfaces métalliques. C'est pourquoi, les adhésifs silicone commerciaux vulcanisant à l'aide d'organosilanes multifonctionnels comme l'adhésif Q3 6611, adhésif utilisé dans le cadre de nos recherches, contiennent un excès de silane. Cet excès s'hydrolyse. L'humidité nécessaire à cette réaction provient soit du milieu ambiant soit est apportée par les charges. Ces silanols jouent un rôle primordial dans les mécanismes d'adhésion. En effet, compte tenu de leur polarité, ils migrent vers la surface et peuvent réagir avec les hydroxyles des surfaces métalliques pour former des liaisons covalentes. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces réactions, lors de la réalisation d'éprouvettes de tests couronnes avec des cylindres en aluminium

## 4. VIEILLISSEMENT PHYSIQUE

### 4.1. Vieillissement physique par relaxation structurale

Lors du refroidissement d'un polymère amorphe, il existe une température particulière – nommée température de transition vitreuse  $T_v$  – pour laquelle on observe un changement du coefficient d'expansion  $\alpha$  (accompagné d'une discontinuité de la capacité calorifique et de la compressibilité). De part et d'autre de cette température le matériau est soit caoutchoutique soit vitreux, comme le montre la figure 1-25 qui représente l'évolution du volume spécifique  $v$  en fonction de la température



**Figure 1-25: Existence d'un état métastable correspondant à l'état vitreux**

Dans l'état vitreux, les polymères ne sont pas dans un état d'équilibre. Les polymères vitreux ont un volume spécifique  $v$ , une enthalpie et une entropie plus grandes que celles correspondant à l'état d'équilibre. En effet, lors du refroidissement, l'échelle de temps fixée par les vitesses de refroidissement ne permet pas les réarrangements structuraux nécessaire à l'établissement de l'équilibre.

Les polymères sont donc dans un état instable et évoluent lentement vers l'équilibre. Ainsi, les propriétés du matériau vont donc évoluer dans le temps: ce phénomène est appelé vieillissement physique. Il est d'autant plus lent que la température envisagée est éloignée de la température de transition vitreuse  $T_v$ . L'influence du vieillissement physique est sensible sur l'ensemble des propriétés que la transition vitreuse modifie comme par exemple la capacité calorifique à pression constante  $C_p$ , l'enthalpie  $H$ , les propriétés mécaniques... Le polymère qui évolue devient plus dense et plus fragile. Le vieillissement physique est thermoréversible: on peut donc "rajeunir" le matériau en le chauffant au-delà de la température de transition vitreuse. Struik [Struik, 1978] a proposé une revue exhaustive des effets du vieillissement physique sur les propriétés des polymères. Il propose en outre une méthode simple permettant de calculer une vitesse de vieillissement,  $\mu$ , et le temps nécessaire



au polymère pour atteindre l'équilibre,  $t^*$ . Pour cela, il propose d'effectuer une série de tests de fluage "séquencée", dont la procédure est détaillée ci-dessous:

- sur un échantillon de poly(chlorure de vinyle) (PVC) "rajeuni" à 373K, soit dix degrés au dessus de sa température de transition vitreuse puis refroidi brusquement jusqu'à la température d'étude  $T_a=313K$ , et maintenu à cette température. Le temps  $t_a=0$ , temps à partir duquel le vieillissement commence, correspond à la trempe ainsi effectuée.
- Il effectue une série de mesures de "fluage+repos", dont le temps de fluage  $t$  – à ne surtout pas confondre avec le temps de vieillissement  $t_a$  – est défini de la manière suivante: le temps de fluage  $t$  doit être inférieur à 10% du temps de vieillissement  $t_a$  pour que la réponse viscoélastique mesurée ne soit pas affectée par les mesures précédentes. Une série caractéristique est présentée figure 1-26:

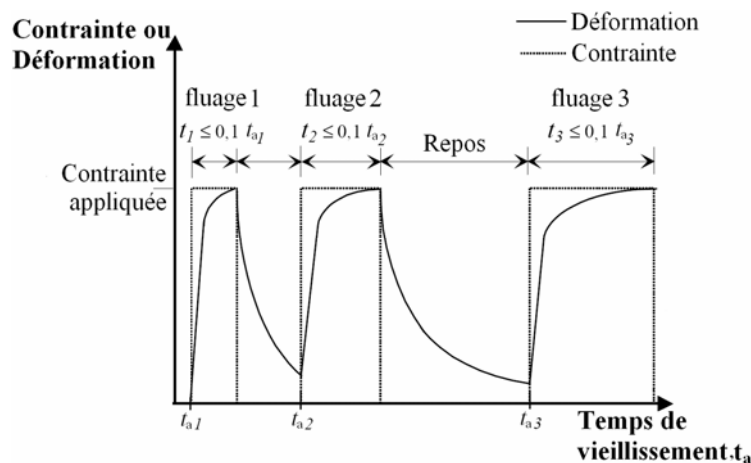


Figure 1-26: Séquence caractéristique "fluage-repos"

- Les résultats obtenus par Struik [Struik, 1978], lors de l'application d'une telle séquence sur un échantillon de PVC à  $T_a=313K$ , apparaissent à la figure 1-27 qui présente la complaisance  $J(t)$  (rapport de la déformation  $\varepsilon(t)$  sur la contrainte appliquée  $\sigma_0$ ) en fluage en traction en fonction du temps  $t$  pour différents temps de vieillissement  $t_a$ :

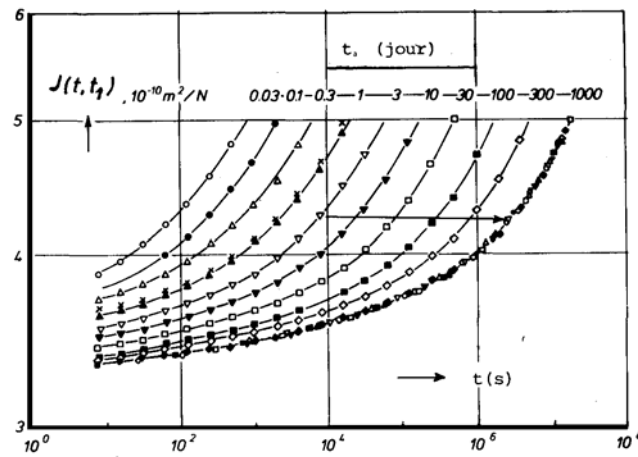


Figure 1-27: Complaisance en fluage en fonction du temps  $t$  pour des temps de vieillissement pouvant atteindre 1000 jours [Struik, 1978]

Cette expérience montre que les courbes obtenues à différents temps de vieillissement  $t_a$ , ont des formes identiques. Elles peuvent être ramenées les unes sur les autres par l'application d'un vecteur de translation  $a_t$  le long de l'axe horizontal des temps. Afin d'obtenir une bonne superposition, l'application d'un vecteur de translation vertical  $b_t$  est aussi nécessaire. La courbe  $t_a=1000$  jours comporte la plupart des valeurs de  $J(t)$  ainsi superposées. Pour garder une terminologie proche de celle de la superposition temps / température de Ferry [Ferry, 1980], le résultat de ces translations peut être appelé "courbe maîtresse". Dans ce cas, sur la figure 1-27 le temps de vieillissement  $t_a$  de référence pour la construction de la courbe maîtresse est 1000 jours. Ce principe est donc proche de la superposition temps / température - et est appelé "superposition temps / temps de vieillissement".

Cette méthode a été appliquée avec succès par G. McKenna [Lee, 1988; Lee, 1997; O'Connell, 1997; O'Connell, 2002] sur différents polymères et obtient une modélisation des courbes obtenues satisfaisante (dès que le nombre de point est suffisant pour calculer les différents paramètres) en utilisant la fonction exponentielle allongée de Kohlrausch, Williams et Watts (KWW) [Kohlrausch, 1863], sous la forme suivante:

$$J(t) = J_0 \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta \quad (1-30)$$

dans laquelle  $J(t)$  est la complaisance en fluage en fonction du temps  $t$ ,  $\beta$  un paramètre de corrélation qui varie entre 0 et 1 et qui détermine la largeur de la distribution des temps de relaxation et  $\tau$  un temps de relaxation caractéristique.  $J_0$  est un paramètre d'optimisation.

Pour que la superposition soit possible, les courbes doivent avoir une forme similaire quel que soit le temps de vieillissement  $t_a$  considéré. Cette condition se traduit dans l'équation KWW par une modélisation à  $\beta$  constant. Sous cette condition, il est alors possible de calculer le facteur de translation horizontal  $a_t$ , comme

$$a_t = \frac{\tau_{t_a}}{\tau_{ref}} \quad (1-31)$$

où  $\tau_{t_a}$  est le temps caractéristique pour un temps de vieillissement et  $\tau_{ref}$  un temps de relaxation caractéristique pour le temps de référence.

De même, en utilisant la fonction KWW, il est possible de calculer le vecteur de translation vertical  $b_t$ , à rapprocher de la variation des propriétés mécaniques instantanées. On l'écrira sous la forme

$$b_t = \frac{J_0(t_a)}{J_0(t_{ref})} \quad (1-32)$$

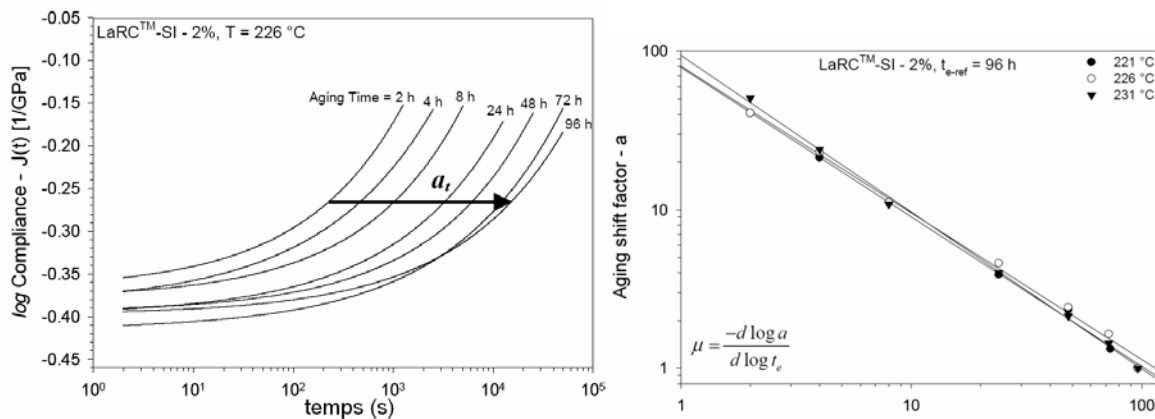
où  $J_0(t_a)$  est la valeur du paramètre  $J_0$  pour un temps de vieillissement  $t_a$  et  $J_0(t_{ref})$  est la valeur du paramètre  $J_0$  pour le temps de vieillissement de référence.

Par cette méthode, il est alors possible de calculer une vitesse de vieillissement  $\mu$ .

En effet, Struik calcule  $\mu$  en traçant sur une double échelle logarithmique  $\log a_t$  en fonction de  $\log t_a$  et nomme la pente de la droite ainsi obtenue  $\mu$ , et  $\mu$  s'écrit.

$$\mu = \left| \frac{d \log a_t}{d \log t_a} \right| \quad (1-33)$$

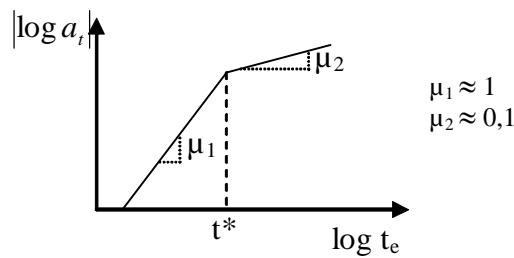
Cette vitesse est une constante du matériau, et est indépendante de la température. Elle est de l'ordre de l'unité. La figure 1-28 présente les résultats obtenus sur des polyimides thermoplastiques LaRC<sup>TM</sup>-SI (NASA Langley Research Center-Soluble Imide) [Nicholson, 2000].



**Figure 1-28: (a) complaisance en traction en fonction du temps t pour des temps de vieillissement  $t_a$  allant jusqu'à 90h (b) calcul de la vitesse de vieillissement pour diverses températures [Nicholson, 2000]**

Si cette procédure est appliquée sur un matériau à une température de vieillissement  $T_a$  proche de sa température de transition vitreuse  $T_v$  ( $T_v - T_a < 5$ ), alors il est possible de faire évoluer le matériau vers son état d'équilibre thermodynamique effectif dans des temps relativement courts. Le temps de vieillissement nécessaire à atteindre cet équilibre est nommé par McKenna et coll.  $t^*$ . Gates et Brinson [Brinson, 1995] ont montré que, lorsque l'équilibre est atteint, la vitesse de vieillissement  $\mu$  tend vers zéro, mais ne devient pas nulle. Ils estiment

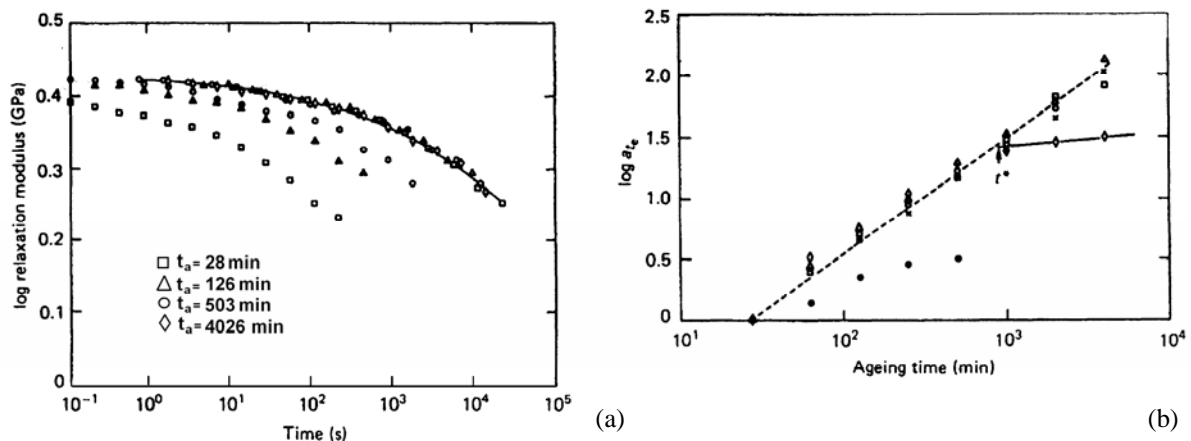
que cette vitesse diminue de 1 à 0,1 lorsque l'équilibre est atteint. La figure 1-29 schématise de phénomène:



**Figure 1-29: Double vitesse de vieillissement et définition de  $t^*$**

En résumé, cette méthode permet de déterminer le temps nécessaire à un matériau pour atteindre l'équilibre, mais de nombreux auteurs l'ont utilisée avec succès pour prévoir le comportement à long terme en fluage des matériaux ainsi étudiés. C'est cet aspect prédictif qui doit retenir notre attention.

McKenna et coll. [Lee, 1988] ont appliqué cette méthode de sollicitation séquentielle en relaxation sur des échantillons d'époxy réticulés. Ils montrent que l'ensemble du principe décrit précédemment reste applicable en relaxation, comme le montrent les résultats expérimentaux figure 1-30a. Ils calculent à partir de ces résultats une vitesse de vieillissement  $\mu$  et un  $t^*$ , comme le montre la figure 1-30b:



**Figure 1-30: Pour une résine époxy (a) courbes de relaxation obtenues pour différents temps de vieillissement  $t$  (b) vitesse de vieillissement calculée [Lee, 1988]**

## 4.2. Vieillessement physique par migration de solvant

Le paragraphe suivant détaille les paramètres qui permettent de prévoir l'affinité d'un polymère pour un solvant, et le comportement non idéal de ces solutions.

Dans une solution idéale, tous les composants ont la même taille et ne présentent aucune interactions entre eux. Les propriétés de telles solutions sont additives (le volume total de la solution est égal à la somme des volumes individuels des composés, par exemple). La loi régissant leur comportement est la loi de Raoult : la pression de vapeur  $p_i$  du solvant  $B_i$  est

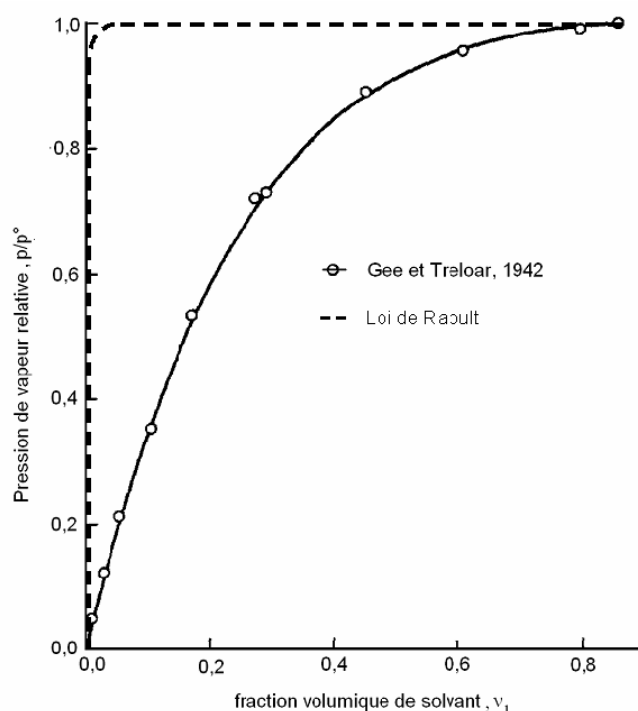
proportionnelle à sa fraction molaire  $x_1$  dans la phase liquide avec laquelle la phase gazeuse est en équilibre, le coefficient de proportionnalité étant la pression de vapeur  $p^*$  du constituant  $B_1$  pur en équilibre avec son liquide pur, ce qui s'écrit :

$$p_1 = p^* \cdot x_1 \quad (1-34)$$

soit encore que l'activité  $a$  du solvant est égale à sa fraction molaire.

Même si ce genre de solution n'est qu'un modèle, il est souvent valable pour des solutions fortement diluées. Il est limité par le fait qu'il prévoit que l'impact d'une macromolécule sur le solvant est le même que celui d'une molécule de petite taille.

Afin de démontrer la validité ou non de ce modèle aux solutions de polymères, Treloar et Gee [Treloar, 1975] ont utilisé du caoutchouc naturel non vulcanisé et du benzène en phase vapeur. Ce système, miscible en toutes proportions a été placé dans une enceinte close. Ils ont montré que même des solutions de polymère fortement diluées étaient très éloignées du comportement "idéal". En effet, lorsqu'ils tracent l'activité du benzène gazeux en fonction de la fraction volumique de solvant, ils obtiennent la courbe en trait plein de la figure 1-31:



**Figure 1-31: Activité du solvant en fonction de la fraction volumique de solvant, d'après [Treloar, 1975]**

Or en solution idéale la loi de Raoult donne  $a_{\text{benzene}} = x_{\text{benzene}}$ . Cette loi est représentée en pointillés figure 1-31. L'écart entre les deux comportements est flagrant, et seules des solutions fortement diluées ( $v_1 > 0,9$ ) ont un comportement idéal.

Ce fort écart à l'idéalité nécessite l'établissement d'une théorie thermodynamique spécifique pour les polymères en solution.

#### 4.2.1. Théorie de Flory-Huggins: Mise en solution de polymères linéaires

Au début des années 40, Flory [Flory, 1942] et Huggins [Huggins, 1942], en travaillant indépendamment, ont développé une théorie spécifique permettant de comprendre le caractère non idéal des solutions de polymère. Dans ce modèle, le mélange est composé de cellules d'égales dimensions. Les molécules de polymères sont constituées de  $r$  segments mobiles de taille équivalente à celle d'une molécule. Ainsi le processus de dissolution serait schématisé de la manière suivante (figure 1-32):



Figure 1-32: Schéma du processus de mise en solution

Pour que la dissolution ait lieu, il faut dissiper les forces de cohésion entre molécules identiques solvant-solvant et polymère-polymère pour créer de nouvelles interactions polymère-solvant.

La théorie thermodynamique qu'ils ont établie, leur permet d'écrire l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre de Gibbs de mélange. Un paramètre apparaît dans la définition de l'enthalpie de mélange, il est noté  $\chi_{12}$  et s'exprime de la manière suivante

$$\chi_{12} = \frac{V}{RT}(\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (1-35)$$

où  $V$  est le volume molaire,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue, et  $\delta_1$  et  $\delta_2$ , les paramètres de solubilité, dont la signification et le mode de calcul sont détaillés ultérieurement.

#### 4.2.2. Détermination des paramètres de solubilité $\delta$

L'énergie cohésive  $E_c$  d'une substance est définie comme la variation d'énergie interne si toutes les forces intermoléculaires sont éliminées. Dans le cas des liquides comme les solvants, cette grandeur peut être reliée simplement à la chaleur latente de vaporisation  $\Delta_{\text{vap}}H$ , comme la relation entre  $\Delta U$  et  $\Delta H$ :

$$\Delta U = E_c = \Delta_{\text{vap}}H - p\Delta V \quad (1-36)$$

à la pression de changement d'état  $p$ ; soit en utilisant  $pV=nRT$ , pour une mole on a

$$E_c \approx \Delta_{\text{vap}}H - RT \quad (1-37)$$

d'où une approximation simple de ce paramètre pour la plupart des solvants.

Or dans le cas des polymères cette technique ne peut pas être appliquée, car les polymères n'existent pas en phase vapeur, donc leur  $\Delta_{\text{vap}}H$  n'est pas connue.

Small propose alors en 1953 [Small, 1953] d'écrire cette énergie sous la forme

$$E_c = \frac{(\sum_i F_i)^2}{V_m} \quad (1-38)$$

où  $F_i$  est la constante d'attraction molaire du  $i^{\text{ème}}$  groupement du motif unité du polymère considéré et  $V_m$  le volume molaire du motif unité.

Les valeurs de  $F_i$  sont tabulées [Van Krevelen, 1990], et certains groupements sont rappelés dans le tableau 1-4:

Groupement	Constante d'attraction molaire $F_i$ ( $\text{MPa}^{1/2} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
-CH <sub>3</sub>	438
-CH <sub>2</sub> -	272
-CH-	57
Phényle	1504
-O-	143
-Si-	-77

**Tableau 1-4: Quelques constantes pour des groupes communs**

A partir de  $E_c$ , énergie cohésive, le paramètre de solubilité est défini de la manière suivante:

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V_m}} \quad (1-39)$$

où  $\delta$  est exprimé en  $\text{MPa}^{1/2}$  et  $E_{coh}$  est l'énergie de cohésion de la substance (augmentation de l'énergie interne due à la disparition de toutes les forces intermoléculaires de cohésion) en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $V_m$  le volume molaire de l'espèce en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Mais Hansen limite cette définition aux composés non polaires et propose plutôt de décomposer ce paramètre en trois paramètres de solubilité partiels  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  et  $\delta_h$  liés respectivement aux interactions dispersives (London) entre dipôles (Debye, Keesom) et aux liaisons hydrogène

On définit alors le paramètre de solubilité d'un solvant  $\delta_1$ :

$$\delta_1 = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (1-40)$$

Par exemple, Hansen propose pour les solvants suivants:

solvant	$\delta_1 (\text{J}^2 \cdot \text{cm}^{-3/2})$	$\delta_d (\text{J}^2 \cdot \text{cm}^{-3/2})$	$\delta_p (\text{J}^2 \cdot \text{cm}^{-3/2})$	$\delta_h (\text{J}^2 \cdot \text{cm}^{-3/2})$
Chloroforme	18,8	17,1	3,1	5,7
Cyclohexane	16,7	16,7	0	0
TetraHydroFurane	19,5	16,8	5,7	8,0

**Tableau 1-5: Paramètres de solubilité de différents solvants [Van Krevelen, 1990]**

Autrefois utilisé dans l'industrie de la peinture et des encres pour déterminer les solvants adéquats, les paramètres de solubilité  $\delta$  sont indispensables à la prédiction de la solubilité d'un

polymère dans un solvant donné. On notera par la suite  $\delta_1$ , le paramètre de solubilité du solvant et  $\delta_2$  le paramètre de solubilité du polymère.

A partir de la règle chimique empirique "qui se ressemble se dissout" et de la définition du paramètre de solubilité, on peut énoncer le critère de solubilité d'un polymère dans un solvant:

$$|\delta_1 - \delta_2| \rightarrow 0 \quad (1-41)$$

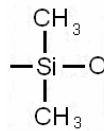
D'après la théorie de Flory-Huggins, il existe un paramètre  $\chi_{12}$ , qui permet de caractériser la solubilité ou la miscibilité d'un polymère 2 dans un milieu 1, milieu qui peut être soit un solvant soit un autre polymère. Ce paramètre est défini de la manière suivante:

$$\chi_{12} = \frac{V}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (1-42)$$

Flory et Huggins arrivent à la conclusion « un polymère et un solvant sont miscibles si  $\chi_{12} < 0,5$  »

Exemple: Détermination de  $\delta_2$  pour le polydiméthylsiloxane (P.D.M.S),

Le motif unité du P.D.M.S est le suivant:



**Figure 1-33: Motif unité du P.D.M.S**

La masse molaire du motif unité est  $M_2 = 28,1 + 16 + 2 \times 15 = 74,1 \text{ g.mol}^{-1}$ ,

la masse volumique d'une huile PDMS de viscosité 60 Pa.s est  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ ,

la somme des constantes d'attraction  $\sum F_i = 143 - 77 + 2 \times 438 = 942 \text{ (MPa)}^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Ainsi, on trouve  $\delta_2 = 16,7 \text{ MPa}^{1/2}$

#### **4.2.3. Phénomène de gonflement dans les élastomères [Treloar, 1975]**

La théorie de Flory-Huggins, exposée brièvement précédemment concernait l'étude de la mise en solution de polymère. Ce cas est en réalité thermodynamiquement proche de celui du gonflement des caoutchoucs. En effet, ces deux phénomènes réfèrent à des équilibres entre deux phases. Dans le cas de la mise en solution d'un polymère, il faut considérer que le processus de dissolution est réalisé entre deux phases : une liquide contenant un mélange polymère/solvant et une phase solide ne contenant que du polymère pur.

Dans le cas de la diffusion d'un solvant dans un polymère (entraînant le gonflement), il faut alors considérer les deux phases suivantes : un mélange solide contenant le polymère et



des molécules de solvant et une phase liquide pure ne contenant que le solvant. Du point de vue thermodynamique, ces deux modèles sont équivalents.[Treloar, 1975]

Ce formalisme permet de montrer que la théorie de Flory Huggins est applicable au gonflement des réseaux tridimensionnels de caoutchouc. Dans ce cas, si  $\chi_{12} < 0,5$  le gonflement du polymère 2 par le solvant 1 est spontané, et ce quelle que soit la valeur de la fraction volumique de polymère.

## **5.BIBLIOGRAPHIE**

[Ahagon, 1975] - A. Ahagon and A.N Gent, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 13, 1285 (1975)

[Bickerman, 1968] - J.J. Bickerman, "The Science of Adhesive Joints", Acad. Press., New York (1968)

[Brewis, 1983] - W. Brewis in "Durability of Structural Adhesives", A.J Kinloch Ed., Applied Science Publishers, New York, 7, 220 (1983)

[Brinson, 1995] - L.C Brinson and T.S Gates, Int. J. Solid Struct., 3, 827 (1995)

[Brockmann, 1983] - W. Brockmann in "Durability of Structural Adhesives", A.J Kinloch Ed., Applied Science Publishers, New York, 7, 300 (1983)

[Brown, 1993] - H.R Brown, Macromolecules, 26, 1666 (1993)

[Buch, 2000] - Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000

[Chateauminois, 1991] - A. Chateauminois, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, 1991

[Chaudhury, 1991] - M.K Chaudhury and G.M Whitesides, Langmuir, 7, 1013 (1991)[Cognard, 1987] - J. Cognard in matériaux et techniques, 39 (1987)

[Cognard, 1988] - J. Cognard, Int. J. Adhesion and Adhesives, 8, 93 (1988)

[Cognard, 2000] - J. Cognard, in Science et Technologies du Collage, edited by Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (2000).

[Colombini, 2002] - D. Colombini, J. J. Martinez-Vega, and G. Merle, Polymer 43, 4479-4485 (2002).

[Comyn, 1997] - J. Comyn, J. Day, S.J Shaw, Int. J. Adhesion and Adhesives, 17, 213 (1997)

[Crank, 1975] - J. Crank, Mathematics of Diffusion, edited by Oxford University Press, Oxford, 1st ed. (1956).

[De Bruyne, 1951] - N. A. De Bruyne and R. Houwink, in Adhesion and Adhesives, edited by Elsevier (1951)

[Derail, 1995] - C. Derail, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1995

[Deryagin, 1948] - B.V Deryagin and N.A Krotova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 61, 843 (1948)

[Dupré, 1869] - A. Dupré, "Théorie Mécanique de la Chaleur", Gauthier Vilars, 369 (1869)

[Ferry, 1980] - J.D Ferry, in Viscoelastic properties of polymers, edited by Wiley and Sons (1980)

- [Flory, 1942] - P.J Flory, J. Chem. Phys., 10, 51 (1942)
- [Fowkes, 1987] - F.M Fowkes, J. Adhes. Sci. Technol., 1(1), 7 (1987)
- [Gent, 1972] - A.N Gent and J. Schultz, J. Adhesion, 17, 281 (1972)
- [Gent, 1994] - A.N Gent and S.M Lai, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 32, 1543 (1994)
- [Gledhill, 1974] - R.A Gledhill and A.J Kinloch, J. Adhesion, 6, 385 (1974)
- [Griffith, 1920] - A.A Griffith, Phil. Trans., A221, 163 (1920)
- [Kohlrausch, 1863] – F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Physik, 29(4), 337 (1863)
- [Haidara, 2003] - A. Haidara, 12eme journées d'étude sur l'adhésion, Jadh'03, 29 septembre-3 octobre, Ile d'Oleron, France (2003)
- [Helt, 1998] - S. Helt, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1998
- [Huggins, 1942] - M.L Huggins, J. Am. Chem. Phys., 64, 1712 (1942)
- [Johnson, 1971] - K.L Johnson, K.Kendall and A.D Roberts, Proc. Roy. Soc., A324, 301 (1971)
- [Lake, 1967] - G.J Lake and A.G Thomas, Proc. R. Soc. Lond., A300, 108 (1967)
- [Landrock, 1985] - A.H Landrock in "Adhesives Technology Handbook", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1985)
- [Lee, 1988] - A. Lee and G.B McKenna, Polymer, 29, 1812 (1988)
- [Lee, 1997] - A. Lee and G.B McKenna, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., 35, 1167 (1997)
- [Leger, 1999] - L. Léger, E. Raphaël and H. Hervet, Advances in Polymer Science, 138, 185 (1999)
- [Levi, 1976] - D.W Levi, R.F Wegman, M.C Ross and E.A Garnius, SAMPE Quaterly, 7, 1 (1976)
- [MacBain, 1925] - W. MacBain and D.G Hopkins, J. Phys. Chem., 29, 88 (1925)
- [Nicholson, 2000] - L.M Nicholson, K.S Whitley and T.S Gates, NASA TM-2000-210312
- [O'Connell, 1997] - P.A O'Connell and G.B McKenna, Polym. Eng. Sci, 37, 1485 (1997)
- [O'Connell, 2002] - P.A O'Connell and G.B McKenna, Mech. Time-depend. Mater., 6, 207 (2002)
- [Perrutz, 1997] - S. Perrutz, E.J Kramer, J. Baney and C.Y Hui, Macromolecules, 30, 7964 (1997)
- [Petit, 2005] – J.A Petit, Y. Baziard, V. Nassiet and B. Hassoune-Rhabbour in techniques de l'ingénieur, BM 7666, 1 (2006)

- [Petit, 2006] - J.A Petit, Y. Baziard, V. Nassiet and B. Hassoune-Rhabbour in techniques de l'ingénieur, BM 7667, 1 (2005)
- [Raphaël, 1992] - E. Raphaël and P.G De Gennes, J. Phys. Chem, 96, 4002 (1992)
- [Rives, 1999] - B. Rives, Thèse de doctorat, Ecole des Mines d'Albi (1999)
- [Rivlin, 1953] - R.S Rivlin and A.G Thomas, J. Polym. Sci., 10, 291 (1953)
- [Saad, 2003] - P. Saad, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2003
- [Sharpe, 1963] - L.H Sharpe and H. Schonhorn, Chem. Eng. News, 15, 67 (1963)
- [Small, 1953] - P.A Small, J. Appl. Chem., 3, 71 (1953)
- [Struik, 1978] - L.C.E Struik, "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials", Elsevier, Amsterdam (1978)
- [Treloar, 1975] - L.R.G Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", Clarendon Press, Oxford (1975)
- [Van Krevelen, 1990] - D.W Van Krevelen, "Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, Elsevier, Amsterdam (1990)
- [Verdu, 1990] - J. Verdu, in Techniques de l'Ingénieur; Vol. A 3165, 1-6 (1990).
- [Voyutskii, 1957] - S.S Voyutskii, Rubber Chem. Tech., 30, 531 (1957)
- [Williams, 1955] – M.L Williams, R.F Landel and J.D Ferry, J. Appli. Polm. Sci., 74, 3701 (1955)
- [Wool, 1995] - R.P Wool, Polymer Interfaces, Hanser
- [Wu, 1982] - S.H Wu, in Polymer Interface and Adhesion, edited by M. Keller, New York, Chap. I (1982).
- [Young, 1805] - T. Young, Phil. Trans. Roy. Soc., 95, 65 (1805)

## Chapitre 2 : Matériaux et protocoles expérimentaux

Dans ce chapitre, nous rappellerons les propriétés des matériaux connues grâce aux "datasheets" ou fiches techniques et à une étude bibliographique générale. Ces matériaux sont scindés en deux catégories, les matériaux imposés par l'étude en durabilité industrielle d'une part et des matériaux modèles d'autre part utilisés dans le but de valider les processus et méthodes employés pour l'étude en durabilité. Puis, dans un second temps nous décrirons les traitements de surface envisagés pour chacun des matériaux utilisés dans cette étude. Nous décrirons les techniques d'analyse utilisées et les protocoles expérimentaux associés

Enfin, dans une dernière partie, nous présenterons les résultats expérimentaux concernant l'optimisation des propriétés des adhésifs utilisés lors de l'étude. Cette partie de l'étude a pour but d'assurer une qualité constante des échantillons et des propriétés optimisées avant vieillissement.

Le but de ce chapitre est de présenter d'une part, les matériaux liés à la conception du convertisseur de puissance, présents tout au long de l'étude (cuivre nickelé, Ultem et adhésif silicone Q3 6611) et d'autre part, l'adhésif silicone 7091 utilisé lors d'une pré étude du chapitre 4).

Dans un second temps, les nombreuses techniques expérimentales utilisées pour l'étude des surfaces et de l'adhésif, sont décrites. Les protocoles expérimentaux relatifs aux traitements de surface des substrats et aux vieillissements réalisés sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre. Enfin, et parce qu'il est important de travailler avec des adhésifs aux propriétés maîtrisées, nous avons choisi de présenter la démarche et les résultats expérimentaux qui ont permis d'optimiser les propriétés des adhésifs utilisés dans cette étude.

### 1. PRESENTATION DES MATERIAUX

#### 1.1. Matériaux pour l'application industrielle

##### 1.1.1. Ultem 1000 et 2300®

La résine ULTEM® (que nous noterons Ultem) est la marque GE Plastics pour un thermoplastique amorphe à base de polyétherimide de formule détaillée figure 2-1.

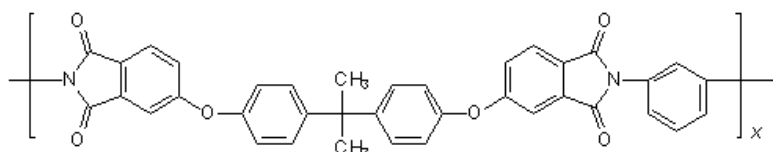


Figure 2-1: Formule du motif unité du PEI

Il offre une grande thermostabilité due à la présence de cycles aromatiques. Parmi ces propriétés thermiques exceptionnelles une température limite d'utilisation en continu de 180°C et une température de transition vitreuse de 220°C font de l'Ultem un matériau technique de haute technologie. Cette résine peut être chargée de différentes manières ; on parle alors de grade d'Ultem®. Ces différentes charges peuvent être des fibres de verre, du noir de carbone ou encore des substances colorantes.

La mise en oeuvre, à l'état liquide, du thermoplastique est délicate même si la présence des rotules éther assure une certaine flexibilité de la chaîne.

L'Ultem et ses différents grades ont une résistance intrinsèque à la flamme, avec une faible émission de fumées. Il existe un grand nombre de débouchés commerciaux pour la résine Ultem.

Grâce à son excellente thermostabilité, et le large choix de couleur proposé, l'Ultem a des applications alimentaires dans la cuisson au four par exemple.

Les caractères inerte, thermostable et isolant alliés aux bonnes propriétés mécaniques et le faible dégazage des résines Ultem permettent son utilisation dans les secteurs de l'automobile, en particulier pour les masques et les réflecteurs de phares automobiles pour éclairage à haute température. Sa résistance aux produits chimiques mais surtout aux radiations (UV, gamma) lui confère un intérêt particulier dans le domaine médical (vannes, treillis de stérilisation, ...).

En revanche, la présence des fonctions imides dans la structure laisse craindre une affinité du polymère avec l'eau. Cette absorption est faible comme le montre les expériences de sorption réalisées par Merdas [Merdas, 2000] sur de l'Ultem grade 1000, non chargé, qui montrent une quantité d'eau absorbée faible qui passe de 1,4% à 20°C à 1,5% à 100°C. La figure 2-2 présente les courbes de prise en masse d'échantillons d'Ultem obtenues à différentes températures :

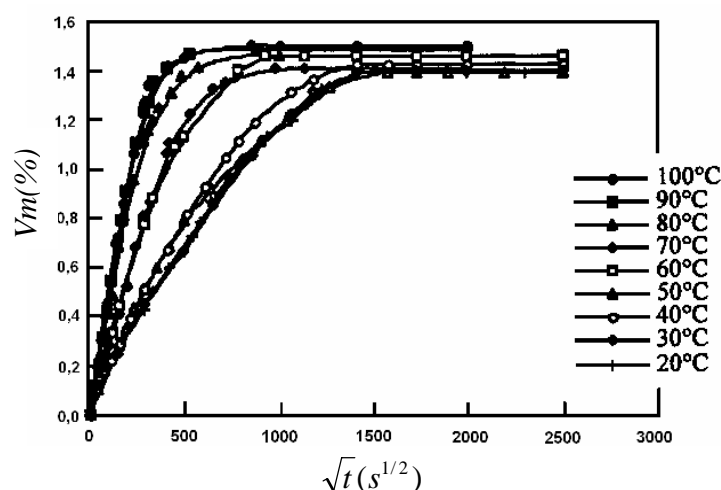


Figure 2-2: Courbes de diffusion de l'eau dans le PEI à diverses températures

où  $Vm = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \times 100$  est la fraction massique d'eau absorbée après un temps  $t$  de

diffusion et  $m(t)$  et  $m_0$  respectivement les masses de l'échantillon après un temps  $t$  et dans l'état initial

Le processus de diffusion de l'eau dans l'Ultem semble avoir un comportement pseudo-fickien dans le domaine de température considéré; les courbes obtenues étant, en première approximation, linéaires en  $\sqrt{t}$  dans leur partie initiale.

De même des expériences en désorption des échantillons ont été menées. Le phénomène a été étudié par gravimétrie. Les différentes courbes de désorption sont illustrées par la figure 2-3 :

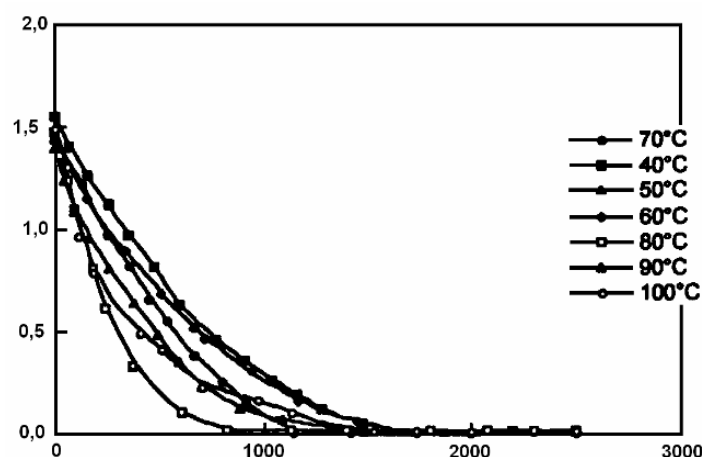


Figure 2-3: Courbes de désorption du PEI à diverses températures

A l'issue de la désorption, les échantillons d'Ultem reprennent leur masse initiale à  $\pm 0,009\%$ . L'absorption et la désorption sont des processus symétriques. Les mécanismes mis en jeu sont donc réversibles.

Plus particulièrement, le plastique technique utilisé comme collecteur d'eau glycolée dans la fabrication des interrupteurs est l'Ultem 2300®, dont la résine de base polyétherimide est chargée à 30 % de fibres de verre. Le grade noir est choisi pour l'étude.

### 1.1.2. Le cuivre nickelé

Le cuivre, reste aujourd'hui indispensable à de nombreuses applications. La conductibilité électrique du cuivre est excellente ( $1,724\mu\Omega.cm$ , étalon de cette mesure) ; c'est pourquoi il n'est pas rare de le trouver dans des transformateurs ou des moteurs. Pur, le cuivre présente une structure cristalline cubique faces centrées. Le métal cuivre est très ductile, et ses propriétés mécaniques peuvent être augmentées par écrouissage. Les alliages de cuivre sont communément répartis en deux familles les laitons (alliages cuivre-zinc) et les bronzes (alliages cuivre étain).

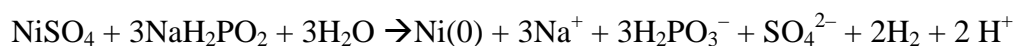
Dans cette étude du cuivre pur est utilisé. Ce dernier est recouvert d'un dépôt chimique de nickel. C'est pourquoi, nous allons nous intéresser à l'élaboration puis aux propriétés générales de ce dépôt.

La technique du nickelage chimique a été mise au point en 1945 par les américains Brenner et Riedel.

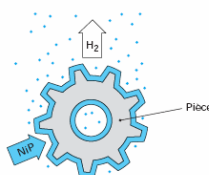
Le principe du procédé est le suivant : la pièce à traiter est immergée dans une solution de sels de nickel (généralement des sulfates) en présence de produits réducteurs et de divers autres additifs.

Le réducteur le plus fréquemment employé est l'hypophosphite de sodium ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) ; c'est pourquoi il est le seul réducteur évoqué dans cette partie.

Le bilan d'une telle réaction d'oxydoréduction est le suivant:



Et d'après les techniques de l'ingénieur [Lacourcelle, 2006], cette réaction peut être schématisée de la manière suivante:



**Figure 2-4: Représentation schématique du procédé de nickelage chimique, d'après [Lacourcelle, 2006]**

Une des caractéristiques principales du nickel chimique est son aptitude à produire des couches d'épaisseur très uniforme. En effet, lors d'un nickelage chimique, il n'existe pas de problèmes de distribution du courant sur les pièces comme c'est le cas en nickelage électrolytique. Cet avantage est précieux lors du traitement de pièces de forme complexe. Par ailleurs, ce procédé présente l'avantage de pouvoir être effectué sans plomb ni cadmium. Ce fait ouvre la voie à son utilisation dans des produits spécifiques devant répondre à la directive européenne 2000 /53 /EC.

Enfin, il est important de signaler que ce procédé peut être réalisé dans deux types d'équipements distincts. Ces deux techniques sont le nickelage au « bain mort » d'une part dans lequel les pièces à revêtir sont placées sur des montages spécifiques puis immergées dans la solution et le nickelage au « tonneau » d'autre part. Dans ce cas, les pièces à revêtir sont versées en vrac dans un tonneau immergé, en rotation dans la cuve.

Au delà de tous ces avantages, ce procédé en appelle à une grande maîtrise de nombreux paramètres, et nécessite une certaine expérience.



Parmi les paramètres critiques, on compte la température du bain, les concentrations des différents constituants, l'agitation.

Tous les dépôts de nickel de cette étude ont été réalisés par la société Wipelec (Pomponne, 77).

### **1.1.3. Les adhésifs silicone**

La famille des matériaux appelée "silicone" s'appuie sur une chaîne principale basée sur l'alternance d'atomes de silicium et d'oxygène. Les groupements latéraux de cette chaîne sont des groupements carbonés, c'est pourquoi on dit que les silicones sont des matériaux semi organiques. L'histoire des silicones commence en 1823 quand le chimiste Berzelius établit la structure de la silice, isolant donc pour la première fois le silicium. C'est un britannique, Kippling, qui sans le savoir va ouvrir la porte aux silicones en étudiant la réaction d'hydrolyse du diethyldiethoxysilicium  $((C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2)$ , mais il néglige à l'époque les fractions huileuses et de forte masse sous produits de cette réaction. C'est donc dans les années trente que deux soviétiques rapprochent la structure des silicates et leur enchaînement SiOSi de ces macromolécules. Et que dire encore des avancées que connut cette histoire pendant la deuxième guerre mondiale, qui vit la naissance d'un des grands fournisseurs- toujours sur le marché aujourd'hui- Dow Corning. Et c'est sous l'impulsion de cette société et d'un autre géant General Electrics –précédemment cité- que les silicones ont fait leur entrée dans nos maisons dans nos salles de bains, à nos fenêtres, dans nos produits de beauté et plus récemment dans nos cuisines.

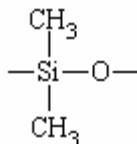
Les silicones se caractérisent généralement par: [Grigorias, 1990, Steinfink, 1955]

- un grand angle de liaison Si-O-Si ( $145^\circ$ ),
- des distances interatomiques élevées,
- un caractère légèrement polaire de la liaison Si-O, et un caractère non polaire des groupements méthyle de la chaîne siloxanique,
- une flexibilité et une mobilité de la chaîne.

Les silicones possèdent des propriétés remarquables qui découlent directement de la structure macromoléculaire de la chaîne du polysiloxane:

- une bonne résistance thermique (large gamme d'application), liée en particulier à la liaison SiOSi très énergétique,
- des propriétés hydrophobes dues aux groupes méthyle qui peuvent s'orienter à l'interface grâce à la flexibilité de la chaîne.

Le constituant principal des produits silicone -c'est du moins et de loin le plus employé- est le poly(diméthyl siloxane) (P.D.M.S): une chaîne SiOSi et des groupements latéraux méthyl dont le motif unité est rappelé figure 2-5:



**Figure 2-5: Formule du motif unité du PDMS**

Dans le cas des *silicones linéaires* (huiles), deux propriétés sont à retenir: un caractère lubrifiant - la faiblesse des interactions intermoléculaires dues aux groupements méthyle et la possibilité de rotation de ces derniers en sont les causes principales, et une certaine facilité d'étalement sur les surfaces. Par ailleurs, les propriétés diélectriques des *silicones réticulés*, on peut aussi dire *pontés ou vulcanisés* (élastomères, adhésifs et résines), sont très utiles quand ce type de matériaux est utilisé comme isolant. Signalons en outre que même dans l'éventualité de leur décomposition partielle sous l'action de la chaleur, la transformation du motif siloxane en silice permet de conserver cette propriété isolante.

Les terminaisons de cette chaîne sont aussi diverses que l'esprit peut l'imaginer et nous aurons l'occasion par la suite d'en rencontrer un certain nombre. Il existe des extrémités réactives tout d'abord avec les terminaisons silane (SiH), vinyl (SiCH=CH<sub>2</sub>) ou encore alkoxy (SiOR, R étant un groupement alkyl) et des extrémités non réactives, dont, par exemple, la terminaison triethoxy (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) que nous aurons l'occasion d'évoquer.

Si les adhésifs silicone sont communément scindés en deux classes, les critères permettant de les classer sont nombreux. Il est par exemple possible de les classer en fonction de la libération ou non d'un sous produit de la réaction de pontage. Ainsi, si la réaction de pontage libère un sous produit, on dira que la réaction de pontage est une condensation. A l'inverse en l'absence de libération de sous produit, on dira que la réaction de pontage est une réaction d'addition.

L'adhésif Q3 6611 est un adhésif silicone de la marque Dow Corning. Il offre donc l'ensemble des propriétés générales des silicones, soit une large gamme de températures d'utilisation, une grande thermostabilité et bien sûr une grande souplesse. Ses excellentes propriétés diélectriques en font en outre un adhésif de choix pour des applications électroniques. Cet adhésif intéresse de nombreux domaines d'application.

Les applications types incluent: collage de cristaux et de substrats de céramique sur des armatures, des dissipateurs de chaleur ou des boîtiers, et assemblage de silicone, céramique, métal, verre, plastiques (y compris les époxydes, les polyesters, les résines phénoliques, les polyamides, etc.).

Grâce à son système de polymérisation par addition, il ne génère pas de sous-produit lors des diverses opérations de collage. Il vulcanise à chaud, et l'établissement d'un cycle de polymérisation optimal sera étudié chapitre 2-4-1.

Il est principalement constitué de P.D.M.S terminé vinyl et du copolymère diméthyl-méthyl hydrogène siloxane, et c'est un catalyseur au platine qui permet à la réaction de polymérisation de se produire. Les mécanismes de cette réaction sont plus amplement détaillés au paragraphe 2-4-1 concernant l'optimisation de la réaction. Viennent s'ajouter du quartz, de la silice et du noir de carbone.

## **1.2. Matériaux hors application industrielle**

Détaillons les propriétés générales de matériaux dont le choix n'est pas lié à l'application PEARL, mais simplement au besoin d'utiliser des interfaces aux propriétés contrôlées.

En effet, lorsque nous montrerons qu'il est possible de mesurer les propriétés générales en vieillissement d'assemblages collés par des méthodes non destructives impliquant des sollicitations en fluage et relaxation, c'est une interface modèle aluminium/adhésif 7091 qui sera utilisée.

### **1.2.1. Adhésif silicone 7091**

Pour le second adhésif, la réaction de pontage commence dès extrusion hors de la cartouche.

L'adhésif utilisé ici est une formulation commerciale proposée par Dow Corning nommé 7091. Il est principalement constitué des produits suivants:

- un polydiméthylsiloxane (PDMS) à extrémité réactive alkoxy, de masse moléculaire moyenne  $M_n=63,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ,
- des PDMS de faible masse à terminaison non réactive, de masse moléculaire moyenne  $M_n=5,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ,
- Du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  afin de maîtriser les propriétés rhéologiques de l'adhésif,
- Un mélange de silanes et de titanates dont le rôle est d'améliorer les propriétés d'adhésion mais aussi de catalyser la réaction de pontage.

### **1.2.2. Substrats d'aluminium**

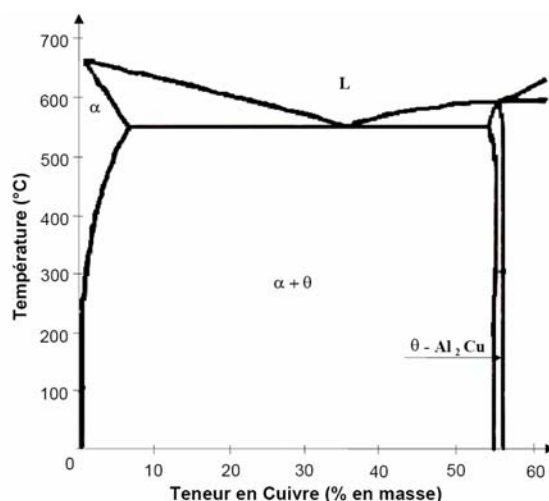
L'élément aluminium a été découvert en 1825. C'est l'élément métallique le plus présent à la surface de la terre. En tonnage, la production d'aluminium ne représente que 2 % environ de celle des aciers. Cependant, ce métal (et ses alliages) arrive en seconde position lorsque l'on parle de l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable. Les conductivités électrique (62

% de celle du cuivre) et thermique de ce matériau sont élevées. De plus, sa masse volumique de  $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$  en fait un matériau léger et de ce fait très intéressant, notamment pour des applications dans le secteur de l'aéronautique. Néanmoins, l'utilisation de l'aluminium pur reste limitée en raison de ses propriétés mécaniques médiocres (par exemple, pour l'aluminium à 99,5 % :  $R_{p0,2}=10\text{-}20\text{MPa}$ ,  $R_m=70\text{-}80\text{MPa}$  et  $E=65\text{-}70.10^3\text{MPa}$ ).

Ainsi, il apparaît intéressant et nécessaire de développer des alliages d'aluminium ; le choix des éléments d'addition se fait dans le but d'obtenir une amélioration de certaines caractéristiques par rapport aux propriétés de l'aluminium pur.

Les alliages de la série 2000, dont l'alliage 2017A choisi pour l'étude est un représentant, sont des alliages à durcissement structural. Il est plus connu sous la dénomination AU4g. Les caractéristiques mécaniques des alliages de la série 2000 sont accrues en raison de la fine précipitation d'une seconde phase. Ce type d'alliage est donc constitué majoritairement d'une matrice, qui correspond à une solution solide de cuivre dans l'aluminium, de précipités durcissants.

Enfin, ces alliages présentent des précipités intragranulaires voire intergranulaires. En effet, le diagramme de phases du binaire Al-Cu (Figure 2-6) montre que la solubilité du cuivre dans l'aluminium décroît de manière appréciable lorsque la température chute. Cette observation est à l'origine du traitement de durcissement structural.



**Figure 2-6: Diagramme binaire Al-Cu pour des teneurs en cuivre inférieures à 60%**

Il semble important de préciser la composition en masse d'un tel alliage

Eléments	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
Teneur (%)	0,2-0,8	0,7	3,5-4,5	0,4-1,0	0,4-1,0	0,1	0,25	Reste

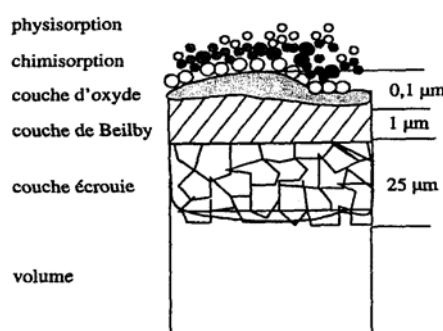
**Tableau 2-1: Composition chimique de l'aluminium 2017A**

## **2.PROTOCOLES EXPERIMENTAUX**

### **2.1.Etude des traitements de surface proposés récurrents au cours de l'étude**

Augmenter l'affinité entre l'adhésif et la surface à coller est l'étape essentielle de tout procédé d'adhésion. Pourtant les surfaces des matériaux ne présentent pas initialement des propriétés spécifiques propres à favoriser l'assemblage. C'est pourquoi une étape de préparation de surface est nécessaire. Cette étape a un double objectif. En effet, à regarder de plus près la morphologie d'une surface, détaillée figure 2-7 pour une surface métallique, on comprend alors qu'elle correspond à une discontinuité du matériau. Elle existe parce que des liaisons interatomiques ne sont pas satisfaites. L'air – considéré comme le milieu ambiant des toute surface- est composé de diverses molécules (gaz, poussières...) qui viennent s'adsorber en surface. Cette couche doit être retirée par un traitement de surface adapté afin d'améliorer le contact intime entre la surface et l'adhésif.

Le deuxième objectif de ces préparation est "d'activer" la surface, c'est-à-dire améliorer l'affinité entre les substrats et l'adhésif. Cet objectif peut être atteint soit en modifiant la chimie de la surface (greffage de fonction polaire par exemple) soit en en modifiant la topographie afin de créer un ancrage mécanique.



**Figure 2-7: Représentation schématique d'une surface métallique, d'après [Cognard, 2000]**

Les principaux traitements de surface sont les suivants:

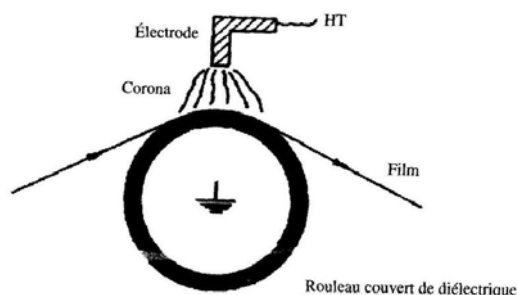
- Le traitement mécanique (sablage, grenaillage, polissage) qui modifie la rugosité et prépare ainsi les surfaces. Ces traitements augmentent l'adhérence entre les matériaux à assembler par augmentation de la surface de contact. Ils créent des anfractuosités qui sont autant de points d'ancrage pour l'adhésif.
- Les traitements chimiques qui permettent de modifier la surface des matériaux à coller. Ils sont souvent utilisés pour les métaux car ils permettent d'éliminer les couches d'oxyde.
- Les traitements électrolytiques qui permettent par exemple la création, à la surface d'un métal, d'une couche d'oxyde sous l'application d'un courant

électrique. L'anodisation est un excellent exemple de ces traitements, et nous le détaillerons ultérieurement.

- Les traitements physiques qui connaissent un grand essor, en partie pour des raisons environnementales. Ils résultent pour la plupart de l'action de bombardements d'espèces ou de faisceaux de haute énergie. Le traitement corona utilisé par la société Alstom Transport avant certaines opérations de collage constitue un excellent exemple de ces traitements.

### **2.1.1. Etat de l'art sur le traitement corona**

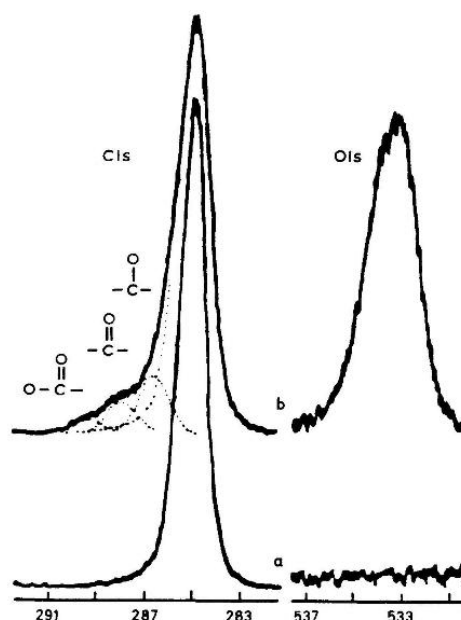
Le traitement corona. L'appareil utilisé est un Alhbrand 3D-Treater qui permet de traiter des pièces aux géométries complexes. Le film passe sur une électrode de métal portée à la masse, recouverte d'un matériau isolant diélectrique (silicone, époxyde...). L'autre électrode, généralement en aluminium, est séparée du film d'environ 1 à 2 mm et une haute fréquence (10 à 20 kHz) entre un générateur et un transformateur lui fournit une haute tension (20 kV au maximum). L'application de cette tension entraîne l'apparition d'un arc électrique entre les électrodes. Un débit d'air constant est soufflé sur l'arc entraînant une déflexion de ce dernier responsable de la forme si particulière de la flamme.



**Figure 2-8: Schéma de principe du traitement corona**

L'échantillon placé en bout de flamme est bombardé d'espèces fortement réactives. Le gaz ainsi ionisé contient les espèces  $O^{\bullet}$ ,  $O_3$  et  $O_2^{\bullet}$  [Darque Ceretti, 2003]

De nombreuses théories expliquant les mécanismes responsables de l'augmentation des propriétés d'adhésion des surfaces traitées se sont succédées avec les années. C'est finalement l'XPS qui a permis d'aboutir au mécanisme accepté aujourd'hui. Lors du traitement il y a oxydation du polymère par un processus faisant intervenir des radicaux libres entraînant une modification de la structure chimique de la surface par fonctionnalisation de cette dernière (apparition de liaisons C-O et C=O et COOH). Un exemple de la composition de surface d'un Poly Ethylene Basse Densité (PEBD) [Kinloch, 1987] après traitement est donné sur la figure 2-9. Les conditions du traitement sont 13,7kV à 50Hz :



**Figure 2-9: XPS: pics C1s et O1s obtenus sur un PEBD non traité(a)  
et traité par une décharge corona (13,7 kV à 50 Hz  
pendant 30s) (b)**

Ces résultats ont été confirmés par des études sur le polypropylène (PP) lors d'une étude menée par O'Hare et coll. [O'Hare, 2002]. Lors de l'analyse XPS des surfaces traitées, des groupements hydroxyls, peroxy, carbonyl, ester, acide carboxylique sont effectivement présents.

Le traitement corona est efficace pour les polymères hydrocarbonés et les polyimides. Pour les PVDF une augmentation de la contrainte à rupture en cisaillement avec un adhésif époxyde est enregistrée. C'est pourquoi ce traitement est utilisé par la société Alstom Transport pour l'Utem 2300.

Le traitement corona est effectué sous une tension de 12000V et une fréquence de 50Hz pendant 60s. La distance surface électrode est maintenue à 20mm durant le traitement.

### **2.1.2.Traitements de surface de l'aluminium**

Au contact de l'air, une fine couche (2 à 4 nm) et protectrice d'oxydes d'aluminium se forme instantanément à la surface des substrats. Elle est due à la forte électronégativité du métal et à sa forte affinité avec l'oxygène. Qu'elle soit amorphe, de type spinelle ou de transition, les alumines sont amphotères. Leur polarité générale est cependant basique. Elle permet la formation de liaisons chimiques avec la plupart des polymères. Ainsi, il est relativement aisé d'obtenir de bonnes propriétés d'adhésion initiales entre un adhésif et l'aluminium. C'est pourquoi dans de nombreuses applications, un dégraissage ou un sablage peuvent très bien être envisagés. Mais Kinloch [Kinloch, 1983] a démontré qu'ils sont insuffisants si le joint est exposé à des conditions agressives, comme par exemple un milieu humide. Dans ce cas, il faut envisager un traitement chimique

L'anodisation phosphorique est l'une des possibilités de traitements et figure à ce jour comme l'un des plus efficaces traitements avant collage.

L'anodisation de l'aluminium consiste à réaliser une électrolyse dans laquelle l'aluminium joue le rôle d'anode, la cathode étant une électrode considérée comme inerte chimiquement.

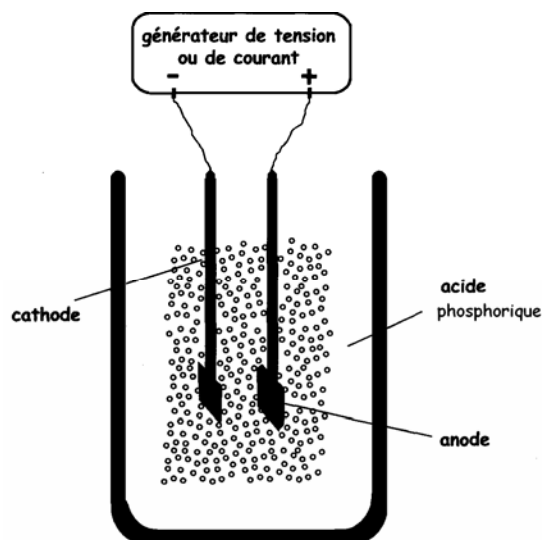


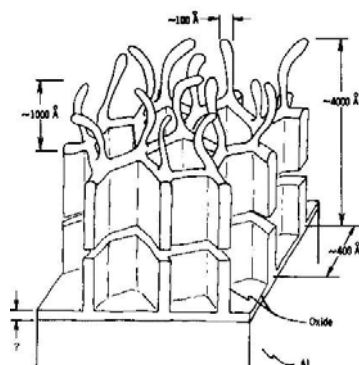
Figure 2-10: Schéma de principe du bain d'anodisation

La réaction d'oxydation électrochimique de l'aluminium se produit à l'interface entre la couche d'oxyde d'aluminium et l'aluminium. Ainsi contrairement au cas d'un dépôt, la croissance de la couche poreuse s'effectue en consommant le substrat pour former l'oxyde. La réaction à la cathode est la réduction des ions  $H_3O^+$ , présents dans la solution d'électrolyte, qui dans ce cas est l'acide phosphorique. Un ensemble de réaction complexe mène à la formation de l'alumine à partir des ions aluminium créés à l'anode. Dans le cas où l'électrolyte choisi possède une action dissolvante sur le métal ou sur son oxyde (comme c'est le cas pour l'acide phosphorique), le processus d'évolution de la couche anodique relève d'une compétition entre deux phénomènes :

- l'élaboration de l'oxyde sous l'action du courant électrique ;
- la dissolution chimique de la couche.

La couche obtenue est composée d'une partie barrière, qui fait l'interface avec le métal et par laquelle transite le courant (il s'agit donc du front de croissance de la couche), et d'une partie poreuse (figure 2-11). La dissolution chimique, qui se poursuit lors du processus, concerne la surface de l'oxyde ainsi que les parois des pores. La structure de la couche couramment acceptée est celle proposée par Venables [Venables, 1979] et est représentée figure 2-11

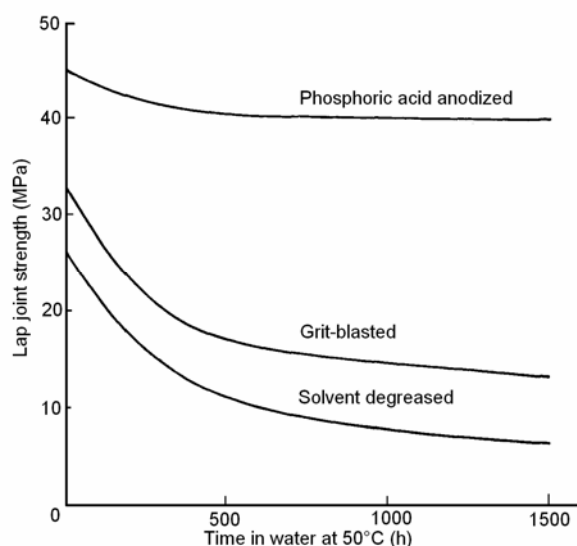




**Figure 2-11: Représentation de la structure poreuse d'alumine obtenue par anodisation phosphorique [Venables, 1979]**

Les protrusions filamenteuses à la jonction des cellules de même que la structure poreuse apportent un ancrage mécanique substantiel et améliorent considérablement les propriétés initiales de l'assemblage. Il apparaît en outre que la couche ainsi formée possède des propriétés énergétiques augmentées, favorisant à nouveau l'adhésion.

Les avantages de cette méthode ne se limitent pas une augmentation des propriétés initiales. Il apparaît que la présence d'ions phosphate incorporés dans la couche d'alumine lors de sa formation, et mise en évidence par des analyses XPS [Kinloch, 1983], améliore considérablement les propriétés en durabilité. En effet, les ions phosphates sont d'excellents inhibiteurs de l'hydratation de l'oxyde. Une comparaison édifiante est apportée par Kinloch [Kinloch, 1983] qui compare l'évolution de l'adhérence en cisaillement par compression de joints ayant subis divers traitements de surface lors de l'immersion dans l'eau à 50°C. Une partie de ces résultats sont schématisés figure 2-12



**Figure 2-12: Représentation schématique de l'amélioration des propriétés initiales et en durabilité due à l'anodisation phosphorique [Kinloch, 1983]**

Le traitement retenu est inspiré de la norme Boeing BAC 5555 :

- 1/ Dégraissage acétone (25°C, 20 min, bain à ultra sons)
- 2/ Décapage alcalin, pH=12, 60°C, 5 min

- 3/ Rinçage eau distillée
- 4/ Décapage acide pH=2, 50°C, 5min
- 5/ Rinçage eau distillée
- 6/ Traitement électrolytique dans une solution d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  10% en masse, 25°C, 20-25min. Tension appliquée  $10 \pm 1V$  DC.
- 7/ Rinçage eau distillée
- 8/ Collage des éprouvettes

### **2.1.3. Traitement de surface chimique du cuivre nickelé par une solution d'acide nitrique**

"L'adhesives technology handbook" [Landrock, 1985] est formel, le nickel et ses alliages peuvent subir le traitement de surface suivant en vu d'augmenter les propriétés d'adhésion:

- 1/ Dégraissage éthanol 20min aux Ultra sons
- 2/ Immersion 4 à 6 s dans une solution d'acide nitrique concentrée à température ambiante
- 3/ Rinçage à l'eau chaude puis froide
- 4/ Rinçage à l'eau distillée
- 5/ Séchage à l'air

Cependant, les auteurs précisent qu'en ce qui concerne les dépôts de nickel, le nettoyage doit être plus doux. En effet, ce traitement consiste en une réaction d'oxydation en solution aqueuse, qui se traduit par la consommation du nickel. On comprend alors qu'un traitement aussi fort sur un dépôt de nickel de quelques  $\mu m$  aboutirait à la consommation totale du dépôt! C'est pourquoi, si nous avons conservé le protocole de traitement de surface, nous avons choisi d'immerger les éprouvettes dans une solution d'acide nitrique diluée à 10% à température ambiante pendant 2min. Une fois ce protocole réalisé, l'aspect visuel du dépôt est conservé, signifiant que le dépôt n'est pas totalement consommé.

## **2.2. Protocoles de vieillissement**

Les procédures suivantes concernent aussi bien les assemblages que l'adhésif massique. Les mesures de masse pour l'optimisation du cycle de pontage de l'adhésif RTV, le vieillissement des deux adhésifs dans quelque milieu que ce soit, ont été effectuées sur des échantillons parallélépipédiques dont la masse est supérieure à 2g et de 2 mm d'épaisseur. En revanche, pour les études en vieillissement de l'Ultem, les échantillons utilisés sont issus de cylindres de 25mm de diamètre, aussi utilisés pour le test couronne. Des tranches de 7 mm d'épaisseur en sont débitées. Un jeu de cinq échantillons de masses initiales ne différant pas de plus de 10% est toujours utilisé pour chaque mesure. Après vieillissement, les échantillons

sont séchés sur papier et pesés à l'aide d'une balance Sartorius R18 DF1 précise à  $\pm 10 \mu\text{g}$ . Cinq pesées sont effectuées pour chaque échantillon.

### **2.2.1. Immersion dans l'eau glycolée chaude**

Le liquide de refroidissement utilisé par Alstom Transport est un mélange commercial appelé CoolElf supra GF®. Il est constitué d'un mélange d'éthylène glycol à 40% en volume et d'eau distillée. Des adjuvants sont introduits dans la solution, mais leur nature chimique reste indéterminée, et sont responsables de sa couleur et de ses propriétés particulières. En effet, des vieillissements simultanés d'adhésif structural époxyde dans un mélange eau éthylène glycol et CoolElf ont été réalisés [Evieux, 2002]. Les résultats indiquent clairement des comportements différents en vieillissement dans les deux milieux. Pour la suite du mémoire, le liquide CoolElf sera désigné par le terme "eau glycolée".

En fonctionnement, la chaleur dissipée par les puces élève la température de l'eau glycolée à une température voisine de 70°C. Dans le but d'accélérer les phénomènes observés, nous avons choisi d'effectuer l'ensemble des vieillissements à une température de 90°C $\pm$ 2°C, température qui sera utilisée pour le vieillissement des joints.

Les essais de vieillissement des échantillons d'adhésif Q3 6611 massique et en joint sont réalisés par immersion dans un bain thermostaté à circulation. Afin d'éviter les phénomènes d'évaporation dans le bain, le liquide utilisé est de l'huile de tournesol chauffée à 90°C.

### **2.2.2. Immersion dans des solvants**

D'autres milieux de vieillissement sont envisagés pour des échantillons d'adhésif 7091 massique et en joint. Le cyclohexane tout d'abord. Le cyclohexane utilisé est fourni par Sigma Aldrich, de qualité compatible HPLC avec une pureté de 99,5%. Les échantillons d'adhésif 7091 sont immergés dans le solvant à température ambiante.

L'huile essentielle de lavande, ensuite. L'huile utilisée est naturelle, entièrement extraite des fleurs et fournie par Fluka. L'huile étant sensible à la chaleur et à la lumière, les vieillissements sont réalisés dans une bouteille ambrée maintenue à 1°C.

Enfin, des échantillons seront mis à vieillir dans une solution d'acide nitrique diluée à 5% en volume. Cette solution est préparée au laboratoire à partir d'acide nitrique à 65%. L'eau distillée utilisée pour la dilution est préparée au laboratoire.

### **3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

#### **3.1. Analyse thermique: DSC**

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC - Differential Scanning Calorimetry) permet la détermination de variations d'enthalpie ( $\Delta H$ ) d'un échantillon par rapport à une référence, tous deux soumis à un même balayage en température. Ce système permet aussi de suivre la cinétique de réticulation d'un polymère et de déterminer les paramètres : température de début et de fin de polymérisation, chaleur de réaction  $\Delta_r H$ , température de transition vitreuse  $T_v$ , enthalpie de cristallisation et de fusion.

Les mesures réalisées à l'aide des appareils DSC 50 (Shimadzu) ont permis d'optimiser le protocole de polymérisation de l'adhésif Q3-6611 et de visualiser l'évolution de la température de transition vitreuse de l'Ultem chargé (2300) et non chargé (1000) au cours du vieillissement.

#### **3.2. Analyse rhéologique**

La rhéologie prend une place de choix dans cette étude.

La rhéologie se définit comme la science qui étudie l'écoulement de matériaux (polymères notamment) sous l'effet d'un gradient de pression et de température afin de déterminer le champ des contraintes et des déformations. Ainsi, les grandeurs mécaniques (modules, viscosité,...) du matériau sont accessibles au travers de l'établissement de lois comportementales de la forme  $\sigma = f(\gamma, \dot{\gamma})$  où  $\sigma$  est la contrainte,  $\gamma$  est la déformation et  $\dot{\gamma}$  est la vitesse de déformation.

Les contraintes et déformations étudiées peuvent résulter, entre autres, de sollicitations dynamique, en fluage, ou en relaxation.

##### **3.2.1. Sollicitation dynamique**

L'application d'une sollicitation harmonique en déformation, par exemple en cisaillement, ( $\gamma$ ) sur un polymère conduit, dans le cas d'un comportement linéaire, à une contrainte sinusoïdale ( $\sigma$ ) de même pulsation  $\omega$  et déphasée d'un angle  $\delta$  par rapport à la déformation. Le module dynamique qui exprime le rapport de la contrainte à la déformation peut être donné sous forme complexe :

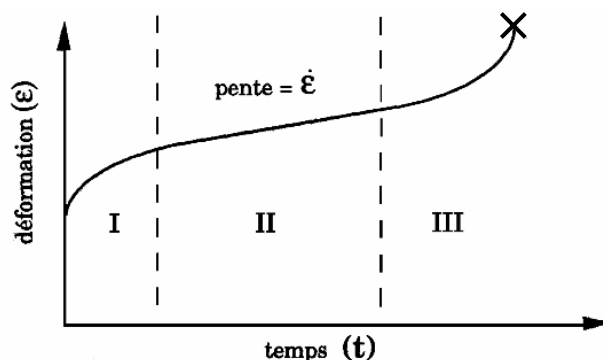
$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G \exp(i\delta) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2-1)$$

$G'(\omega)$  traduit le caractère élastique et  $G''(\omega)$  le caractère dissipatif du matériau.  $\delta$ , l'angle de perte, déphasage de la contrainte par rapport à la déformation, est donné par le rapport de  $G''(\omega)$  sur  $G'(\omega)$  :

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (2-2)$$

### 3.2.2. Fluage

Ce type d'expérience consiste à appliquer une contrainte constante à un matériau et à mesurer sa déformation au cours du temps. L'évolution de la déformation  $\varepsilon$  au cours du temps est représentée figure 2-13 :



**Figure 2-13: Courbe caractéristique déformation en fonction du temps lors d'un essai de fluage**

On observe que l'application de la contrainte provoque une déformation instantanée (réponse élastique), suivie d'une déformation dépendant du temps avec une courbure concave (zone I). Il s'agit de la zone de "fluage primaire". Dans l'état initial, les chaînes ne sont pas orientées, c'est donc à cet instant que leur mobilité moléculaire est la plus importante. Sous l'effet de la déformation, les chaînes s'orientent, mais leur mouvement n'étant pas entravé, la vitesse de fluage est importante. Shen et Rutherford [Shen, 1972] proposent que dans la zone de fluage primaire, les interactions secondaires sont rompues. Ensuite, lorsque les liaisons ont été orientées, les chaînes interfèrent entre elles, la résistance au fluage devient donc plus importante. Ceci provoque une baisse de la vitesse de déformation. Dans la zone II, appelée zone de "fluage stationnaire" ou de "fluage secondaire", la déformation varie linéairement en fonction du temps, ce qui signifie que la vitesse de déformation  $\dot{\varepsilon}$  ( $\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}$ ) est constante. Dans cette zone, les chaînes sont tendues et la déformation est liée à des mouvements "locaux" tels la rotation des segments de chaînes.

La zone de "fluage tertiaire", (C), est caractérisée par une augmentation de la vitesse de déformation (courbure convexe), et précède de peu la rupture, (X).

Typiquement un chargement en fluage sera représenté par la courbe suivante

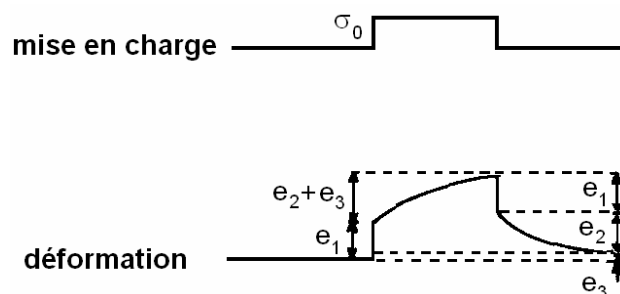


Figure 2-14: Représentation schématique de la contrainte appliquée et de la déformation résultante lors d'un essai de fluage,

Macroscopiquement, sous la contrainte  $\sigma_0$ , la déformation se décompose en trois valeurs. La déformation  $e_1$  qui est instantanée et réversible.

Les déformations  $e_2$  et  $e_3$  sont liées au caractère visqueux du matériau et dépendent donc du temps.  $e_2$  est réversible alors que  $e_3$  non.

La déformation  $e_3$  caractérise l'écoulement irréversible qui s'est produit et peut être négligé dans le cas des polymères rigides à une température inférieure à  $T_v$ . Pour les polymères réticulés, le terme  $e_3$  est négligeable quelle que soit la température.

On peut alors calculer la complaisance en fluage  $J(t)$  qui s'écrit

$$J(t) = \frac{e(t)}{\sigma_0} \quad (2-3)$$

### 3.2.3. Relaxation

Ce type d'expérience consiste à appliquer une déformation, par exemple en cisaillement,  $\gamma$  à un échantillon, en un temps très court et mesurer la variation de la contrainte  $\sigma(t)$  nécessaire au maintien de cette déformation constante, en fonction du temps. Cette contrainte décroît au cours du temps et on peut calculer la valeur du module de relaxation  $G(t)$ . On obtient alors

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} \quad (2-4)$$

La courbe caractéristique attendue a la forme présentée figure 2-15

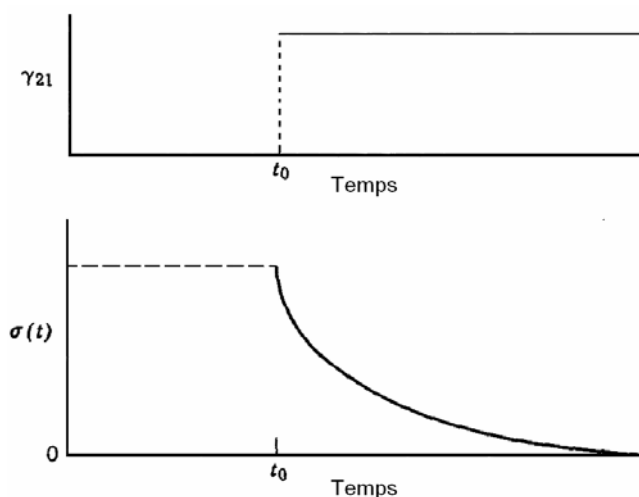


Figure 2-15: Représentation d'un essai de relaxation

Pour répondre à la déformation soudaine, les chaînes relaxent pour s'adapter au nouvel état.

### 3.2.4. Modélisation rhéologique des expériences de fluage et de relaxation

Il est admis que, dans le domaine de la viscoélasticité linéaire, la réponse d'un polymère à des sollicitations en fluage ou relaxation suit le principe de superposition de Boltzmann, qui peut s'exprimer de la manière suivante:

1) Le fluage d'un échantillon dépend de toutes les charges qui ont été appliquées au cours du temps.

2) Chaque charge apporte une contribution indépendante de la déformation finale qui est obtenue par la somme de toutes les contributions des différentes charges.

La réciproque pour la relaxation est bien sûr vraie.

Des modèles analogiques basés sur la mise en série ou parallèle de paires de ressort et d'amortisseurs, permettent de décrire de manière plus ou moins exacte la réponse d'un polymère à une sollicitation.

Par exemple, le modèle de Maxwell généralisé consiste en une suite de modèles de Maxwell assemblés en parallèle. Ce modèle permet de représenter le comportement en relaxation d'un polymère. La réponse d'un tel modèle sera donc une somme d'exponentielles caractérisées chacune par un temps de relaxation propre.

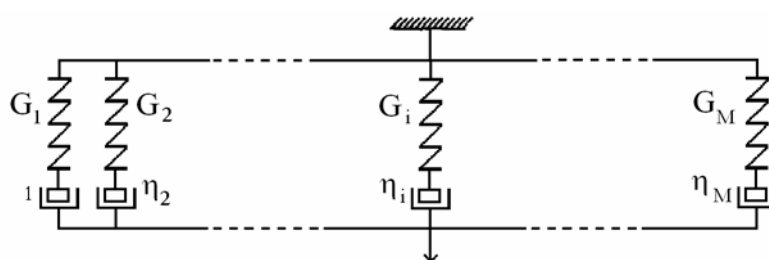


Figure 2-16: Modèle de Maxwell généralisé

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon} = G(t) = \sum_{i=1}^M G_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2-5)$$

où  $\tau_i = \eta_i / G_i$

Si de plus on remplace un des éléments de Maxwell par un ressort pur, le module de l'ensemble tendra vers une valeur non nulle égale au module du ressort en question. Un tel modèle pourra schématiser le comportement en relaxation d'un matériau réticulé.

Lorsque le nombre d'éléments est infini, l'ensemble des temps de relaxation est appelé spectre de temps de relaxation,  $H(t)$ , définie comme une transformée de Laplace

$$G(t) = G_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \ln \tau \quad (2-6)$$

Ce type de modèle ne pourra en aucun cas schématiser le comportement d'un polymère en fluage. Il faudra donc utiliser le modèle de Kelvin Voigt généralisé, représenté figure 2-17

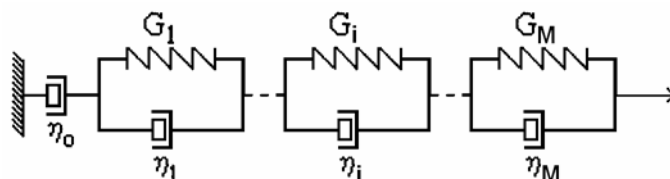


Figure 2-17: Modèle de Kelvin Voigt généralisé

Avec un élément visqueux dégénéré comme sur la figure 2-17, la complaisance  $J(t)$  en fluage s'écrit

$$J(t) = \frac{t}{\eta_0} + \sum_{i=1}^M J_i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] \quad (2-7)$$

où  $\tau_i = \eta_i / G_i$  et  $J_i = 1 / G_i$

Il est aussi possible de généraliser encore le modèle ci dessus en créant une suite continue d'éléments de Kelvin Voigt. Dans le cas d'une distribution continue des temps de retard, la fonction de distribution des temps de retard est définie par

$$J(t) = J_g + \frac{t}{\eta_0} + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\tau) \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) d \ln \tau \quad (2-8)$$

### 3.3. Les rhéomètres:

Les rhéomètres qui ont permis la majeure partie des caractérisations sont au nombre de deux : un premier rhéomètre à déformation imposée nommé ARES et un second à contrainte imposée, DMTA.

#### 3.3.1. Le rhéomètre à déformation imposée : ARES

L'ARES de la société Rheometric Scientific® est un rhéomètre à déformation imposée qui permet de caractériser les propriétés viscoélastiques des polymères à l'état liquide, caoutchoutique ou vitreux essentiellement en mode de cisaillement. Il est programmable en écoulement transitoire, permanent ou dynamique par variation de la déformation, la vitesse de déformation, la fréquence et la température. La précision de la mesure dépend aussi de la sensibilité du capteur utilisé. Les deux géométries utilisées sont les plateaux parallèles et la torsion rectangulaire.

##### a) Géométrie plateaux parallèles

Le *cisaillement entre plateaux parallèles* est préférentiellement utilisé pour la caractérisation de l'état caoutchoutique et l'état fondu ou liquide d'un polymère. Le plateau inférieur, solidaire du moteur du rhéomètre, est soumis à une déformation sinusoïdale  $\gamma$ . Le

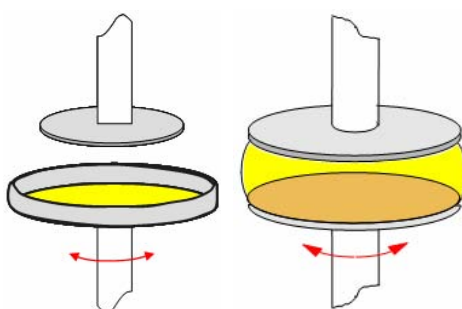


plateau supérieur, relié à un transducteur, mesure le couple  $T^*$  transmis par l'échantillon en réponse à la déformation imposée, ainsi que le déphasage  $\delta$  entre la contrainte  $\sigma^*$  et la déformation. Le module de cisaillement complexe  $G^*$  est donné par:

$$G^*(\omega) = \frac{2h}{\pi R^4} \frac{T^*}{\gamma} e^{j\delta} \quad (2-9)$$

Où  $R$  est le diamètre des plateaux utilisés,  $h$  l'entrefer ou distance entre les plateaux,  $\gamma$  l'amplitude de la déformation et  $T$  l'amplitude de couple mesuré.

Cette géométrie représentée figure 2-18a a permis d'étudier la cinétique de réaction de pontage de l'adhésif Q3 6611. La faible viscosité de l'adhésif avant polymérisation a nécessité l'utilisation de la géométrie cuvette-plan schématisée figure 2-18b :



**Figure 2-18: Schéma de principe du dispositif plateaux parallèles avec ou sans cuvette**

On applique une température fixe à l'adhésif initialement liquide placé dans la cuvette. Le rhéomètre permet alors de mesurer l'évolution du module de cisaillement dynamique au cours du temps. Cette expérience est indispensable dans la détermination du cycle de polymérisation optimal d'un adhésif silicone. En effet, une fois la réaction terminée, il est possible de déterminer un module de cisaillement  $G_r$  sur le plateau caoutchoutique qui est relié à la masse entre point de réticulation  $M_c$  selon [Treloar, 1975]

$$G_r = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (2-10)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $\rho$  la masse volumique et  $T$  la température absolue. Ainsi, un module plus élevé, signifie un pontage plus serré et donc un avancement plus important de la réaction. La figure 2-19 représente l'allure caractéristique d'une détermination de temps de gel sur un adhésif silicone.

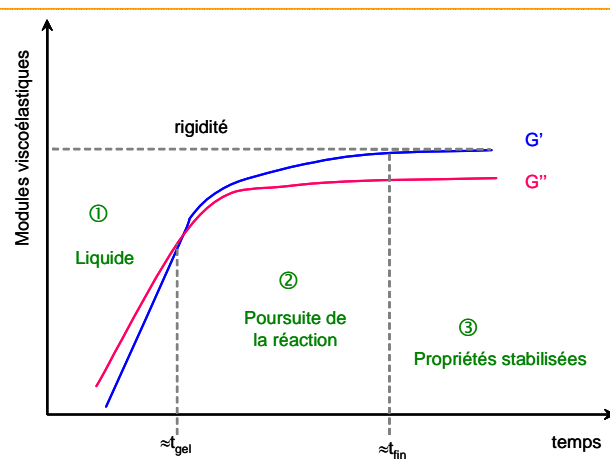


Figure 2-19: Courbe caractéristique obtenue lors d'une étude de polymérisation

### b) Torsion rectangulaire

La *torsion rectangulaire* est majoritairement utilisée pour la caractérisation de l'état vitreux et la transition vitreuse des matériaux.

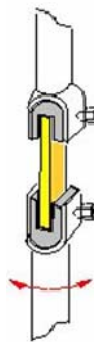


Figure 2-20: Schéma de principe du dispositif de torsion rectangulaire

Un moteur, solidaire d'une des extrémités de l'échantillon, impose un mouvement de torsion sinusoïdale, et donc une déformation sinusoïdale  $\gamma^*(\omega)$  à l'échantillon. Une cellule de mesure couplée à l'autre extrémité permet de mesurer le couple de torsion  $T^*$  ainsi que le déphasage  $\delta$  entre la contrainte et la déformation (figure 2-20). Dans ce cas le module de cisaillement complexe  $G^*$  est donné par:

$$G^*(\omega) = \frac{3}{ab^3(1 - 0,63\frac{b}{a})} \frac{T}{\theta} e^{j\delta} \quad (2-11)$$

où  $a$  est la largeur et  $b$  l'épaisseur de l'échantillon et  $\theta$  l'angle de torsion unitaire.

En pratique, il est possible d'utiliser avantageusement ce dispositif avec des échantillons caoutchoutiques. Il faut pour ce faire augmenter l'épaisseur de l'échantillon autant que le dispositif de serrage peut le permettre, afin de lui donner une rigidité suffisante. Les échantillons utilisés ont, en moyenne, une épaisseur de 3mm, une largeur de 13mm et une longueur de 25mm.

Ce dispositif de test devra permettre de réaliser des mesures dynamiques, mais aussi des mesures en relaxation. Dans, ce cas la formule 2-(11) est toujours valable, mais la déformation imposée est constante.

### 3.3.2. Le rhéomètre DMTA

Le Dynamical Mechanical Thermal Analyzer DMTA de la Société Rheometric Scientific® permet de mesurer les propriétés viscoélastiques des matériaux solides et fluides quand ils sont soumis à une déformation ou une contrainte de petite amplitude. Les échantillons à étudier peuvent être de différentes formes - rectangulaires, cylindriques...- et de différentes natures- fibres, fluides, caoutchouc...-. On peut utiliser un système de cisaillement pour les caoutchoucs par exemple et la flexion ou la traction, dispositif que nous avons utilisé, pour les échantillons solides. Le système inclut un four qui permet de travailler entre -140°C et 500°C différentes déformations et différentes fréquences de sollicitation, le tout étant contrôlé par un ordinateur.

Avec le dispositif de traction, l'échantillon de forme rectangulaire est placé entre deux mors ; l'un relié à un transducteur va solliciter l'échantillon en appliquant une contrainte sinusoïdale  $\sigma^*$  et va mesurer le déplacement résultant de l'échantillon  $D^*$  ainsi que le déphasage  $\delta$  entre les deux. L'autre mors, fixe permet de maintenir l'échantillon.

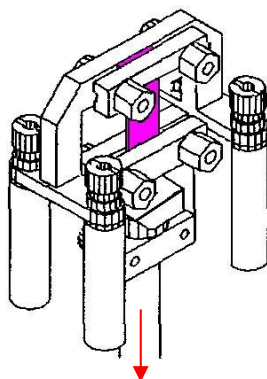


Figure 2-21: Schéma de principe du dispositif de traction

Le module de traction complexe  $E^*$  est donné par:

$$E^* = \frac{l_0}{L_0 \times t_0} \times \frac{F}{D} \times e^{j\delta} \quad (2-12)$$

$l_0$ ,  $L_0$  et  $t_0$  étant respectivement les longueurs, largeurs et épaisseurs initiales de l'échantillon,  $F^*$  et  $D$  les forces et déplacement enregistrés.

L'utilisation la plus courante de ce dispositif est une utilisation dynamique sous une rampe de température. Cette application permet de déterminer les transitions caractéristiques de l'adhésif, combinée à l'évaluation des modules dans les diverses zones. L'allure caractéristique est présentée figure 2-22.

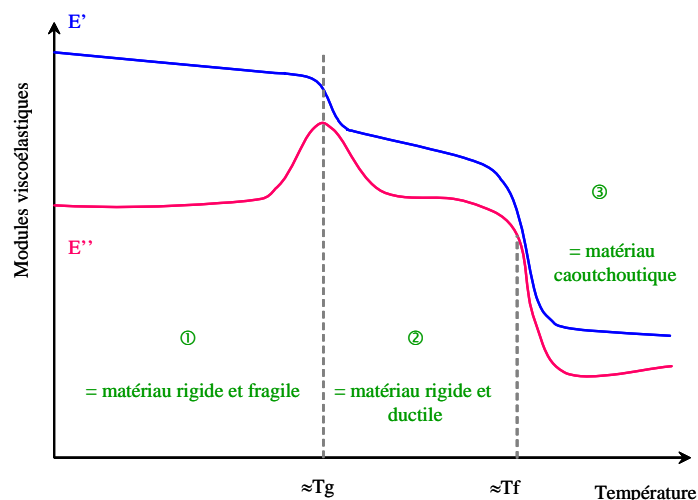


Figure 2-22: Courbe caractéristique obtenue lors d'un balayage en température

Ces expériences seront réalisées indifféremment sur un matériau massique et en joint.

Ce dispositif de test devra permettre de réaliser des mesures dynamiques, mais aussi expériences en fluage. Dans ce dernier cas, la formule 2-(12) est toujours valable, mais la contrainte imposée est constante.

### 3.4. Caractérisation des surfaces

#### 3.4.1. Détermination des énergies de surface.

Les propriétés physico-chimiques des surfaces en fonction des divers traitements de surface étudiés, sont déterminées par mouillabilité. Les mesures d'énergie de surface ont été réalisées par la méthode de la goutte sessile et les composantes dispersive et acide/base de l'énergie par la méthode de calcul de Fowkes.

Le point de départ de la méthode est l'équation

$$\cos \theta_e = 2\sqrt{\gamma_s^D} \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} + \frac{I_{SL}^{ND}}{\gamma_L} + \frac{\pi_e}{\gamma_L} - 1 \quad (2-13)$$

que l'on établit à partir de l'équation 1-5.

Le terme  $\pi_e$  est négligé dans la suite des calculs. En effet, ce terme est dû à l'adsorption de la vapeur du liquide déposé. Donc si l'atmosphère n'est pas saturée en ce liquide, ce terme est négligeable. Or les mesures sont effectuées pour la plupart dans l'air, le terme est de facto négligeable.

L'appareil utilisé au laboratoire est le "Digidrop" de la Société GBX. Il utilise un logiciel d'acquisition et de traitement d'images qui permet une analyse de la forme de la goutte déposée.

Les liquides utilisés sont disposés dans une seringue individuelle, et à chaque mesure une goutte de 5 $\mu$ L est déposée. Les liquides utilisés ainsi que leurs tensions superficielles sont répertoriés dans le tableau 2-2 suivant:

	$\gamma_L$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_L^D$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_L^{ND}$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
Diiodométhane	50,8	48,5	2,3
$\alpha$ -bromonaphtalène	44,6	44,6	0
Glycérol	63,4	37,0	26,4
Ethylène-glycol	48,3	29,3	19,0
Formamide	58,2	39,5	18,7

**Tableau 2-2: Tensions superficielles et composantes des liquides utilisés pour les mesures d'angle de contact par la méthode à un liquide**

En préalable à toute mesure d'angle, une cinétique de l'angle au point triple en fonction du temps doit être réalisée pour chaque liquide. Elle permettra en effet, de connaître le temps nécessaire à la goutte pour atteindre son état d'équilibre sans évaporation, donc le laps de temps au bout duquel la mesure de l'angle peut être réalisée.

#### a) Méthode de Fowkes

Typiquement, les résultats obtenus peuvent être de deux sortes suivant que la surface étudiée est purement dispersive ou non.

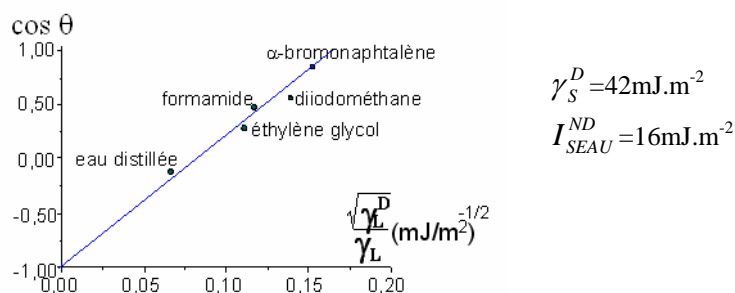
Si la surface est dispersive, alors  $I_{SL}^{ND}$  est nul quel que soit le liquide déposé. L'équation 2-13 de base s'écrit

$$\cos \theta_e = 2\sqrt{\gamma_s^D} \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} - 1 \quad (2-14)$$

L'étude va alors consister à mesurer les angles de contact de plusieurs liquides sur la surface et à tracer la droite  $\cos \theta_e = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}\right)$  aussi appelée droite de Good [Good, 1960]

passant par le point (0,-1). La pente de cette droite étant égale à  $2\sqrt{\gamma_s^D}$ .

Citons l'exemple d'une surface de carbure de silicium brut de frittage:



**Figure 2-23: Résultats obtenus avec la méthode de Fowkes sur une surface dispersive de carbure de silicium (SiC) brut de frittage [Helt, 1998]**

Si le matériau utilisé est polaire, l'équation en vigueur est alors l'équation 2-13 mais la difficulté vient du fait que le terme  $I_{SL}^{ND}$  n'est pas constant. La méthode compte donc deux étapes. On dépose d'une part des liquides non polaires qui permettent de tracer la droite de Good, puis des liquides polaires. On place alors les points correspondants sur le même graphique. Selon 2-(13), l'écart entre ces points et la droite précédemment tracée permet de calculer le terme  $I_{SL}^{ND}$  correspondant à chacun des liquides.

Prenons l'exemple d'une surface de carbure de silicium ayant subi une oxydation par traitement thermique :

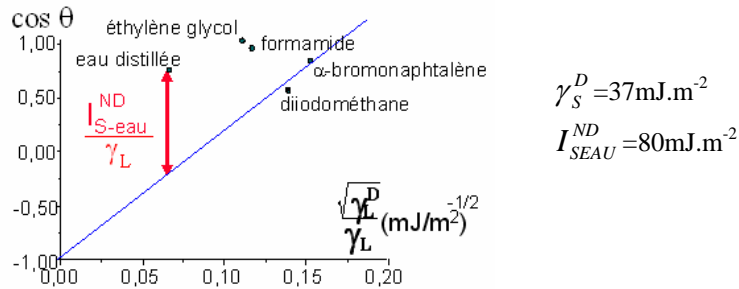


Figure 2-24: Résultats obtenus avec la méthode de Fowkes sur une surface polaire d'un SiC oxydé [Helt, 1998]

#### b) Méthode d'Owens et Wendt

En négligeant  $\pi_e$ , l'équation 1-5 peut s'écrire

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{(\gamma_S^D \gamma_L^D)} + 2\sqrt{(\gamma_S^{ND} \gamma_L^{ND})} \quad (2-15)$$

Car Owens et Wendt [Owens, 1969] proposent d'écrire le terme d'interactions acide base sous la forme d'une moyenne géométrique. Par cette méthode, il est donc possible de calculer la composante polaire de l'énergie de surface, mais sous couvert de l'hypothèse que le terme acide base s'écrive comme une moyenne géométrique.

L'étude va alors consister à mesurer les angles de contact d'au moins trois liquides, polaires ou non, sur la surface et à tracer la droite  $\cos \theta = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^{ND}}}{\gamma_L}\right)$ . La pente de cette droite

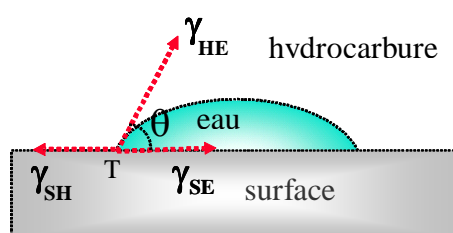
est égale à  $2\sqrt{\gamma_S^{ND}}$  et l'ordonnée à l'origine  $2\frac{\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D}}{\gamma_L} - 1$ . L'ensemble permettant de calculer

$\gamma_S^D$  et  $\gamma_S^{ND}$ .

#### c) La méthode à deux liquides

Cette méthode, destinée à l'étude de solides de haute énergie de surface, a été mise au point par Schultz, Tsutsumi et Donnet [Schultz, 1977]. Son principe est de déposer une goutte

d'un liquide E sur la surface de solide dans un environnement non plus gazeux mais liquide (H) et non miscible avec le liquide E.



**Figure 2-25: Définition du point triple dans un environnement liquide H**

Le liquide E le plus souvent utilisé est l'eau. L'eau peut donner des angles supérieurs à 90°; les gouttes "roulent" alors sur la surface. Dans ce cas, il faudra remplacer l'eau par le formamide qui donne des angles plus faibles. Le liquide H est souvent un alcane linéaire, totalement apolaire, dont la chaîne carbonée comprendra de 5 à 12 atomes de carbone.

$$\gamma_E - \gamma_H + \gamma_{HE} \cos \theta = 2\sqrt{\gamma_S^D} (\gamma_E^D - \gamma_H^D) + I_{SEAU}^{ND} \quad (2-16)$$

Des mesures d'angle  $\theta$  doivent être réalisées pour différents liquides H. Connaissant  $\theta$ , il suffit de tracer la droite  $\gamma_E - \gamma_H + \gamma_{HE} \cos \theta = f(\gamma_E^D - \gamma_H^D)$  de pente  $2\sqrt{\gamma_S^D}$  et d'ordonnée à l'origine  $I_{SEAU}^{ND}$ , sachant que  $\gamma_H$ ,  $\gamma_{HE}$  et  $\gamma_E^{ND}$  (21,8 mJ.m<sup>-2</sup>), sont connus comme le montre le tableau 2-3

Alcane	$\gamma_H$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_{HE}$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
Pentane (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	16,2	51,4
Heptane (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	20,3	51,0
Octane (C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> )	21,3	51,0
Hexadécane (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )	27,1	51,3

**Tableau 2-3: Tensions superficielles et interfaciales d'alcanes**

Les valeurs de  $\gamma_S^D$  obtenues sont souvent excessivement élevées. Dans le cas de différents polymères polaires, Matsunaga [Matsunaga, 1977] obtient des valeurs de  $\gamma_S^D$  atteignant le double de celles déduites de méthodes à un liquide.

Les mesures de mouillabilité ont toujours été effectuées sur des plaques et non directement sur les cylindres utilisés pour le test couronne.

### **3.4.2. Profilomètre optique**

L'état microgéométrique des surfaces est souvent cité comme étant un paramètre très important dans l'adhésion entre l'adhésif et le substrat. Une technique telle que la profilométrie optique peut répondre à cette nécessité.

L'appareil utilisé est l'interféromètre Wyko NT1100. L'interférométrie optique est une méthode de mesure de rugosité sans contact. Le principe de base de cette technique consiste à

produire des franges d'interférences entre un faisceau réfléchi par un miroir référence et le faisceau réfléchi par l'échantillon. L'ensemble du système est représenté figure 2-26:

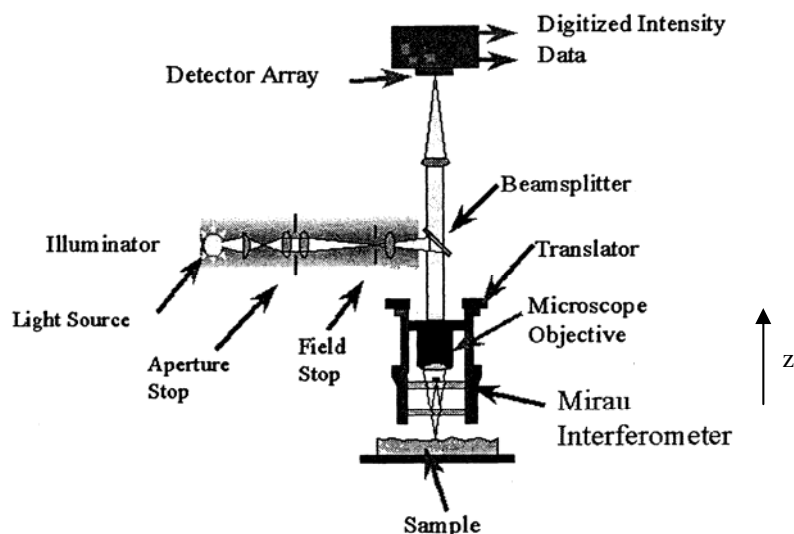


Figure 2-26: Schéma de principe du profilomètre optique

La mise au point du système d'objectif est assurée par sa position en  $z$ . En faisant varier la position en  $z$  du système de mesure, le système défocalise de manière régulière. Pour chaque focale étudiée, la cohérence des franges atteint un maximum pour certains points de la surface, puis diminue pour ces mêmes points alors que la focale varie et la cohérence atteint un maximum pour d'autres points. Le système enregistre la hauteur du système permettant d'obtenir la cohérence maximale de chaque point de la surface, et le logiciel Wyko Vision32 enregistre la hauteur de chaque pixel.

La mesure des variations de hauteur  $Z$  se fait par rapport à une ligne moyenne représentant l'ondulation et la forme. Le profil de rugosité indique les variations par rapport à cette ligne moyenne (Figure 2-27).

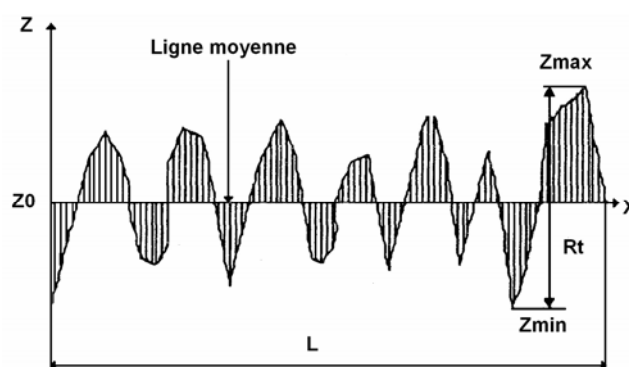


Figure 2-27: Définition des différents paramètres de surface

Ces rugosités prennent en général la forme de pics et de vallées, de hauteur et de largeur variables qui caractérisent la surface du matériau étudié. La caractérisation des pics et des vallées par rapport à la ligne moyenne peut se faire de différentes manières à travers des critères géométriques et statistiques.

Les critères de rugosité retenus dans notre étude sont les suivants.



- $R_t$  est un paramètre géométrique, égal à la différence entre  $Z_{\max}$  et  $Z_{\min}$ , qui caractérise le plus grand écart trouvé entre le sommet d'un pic et le fond d'une vallée
- $R_a$  est la moyenne arithmétique des hauteurs mesurées sur des profils de longueur  $L$  composant la surface étudiée

Afin d'obtenir une moyenne sur les valeurs de  $R_a$  et  $R_t$ , plusieurs mesures ont été réalisées sur un même échantillon. Trois mesures ont été réalisées en plusieurs points sur la même génératrice, et cette opération est répétée sur trois génératrices distinctes. Enfin, pour limiter les calculs à la génératrice sur laquelle la mise au point est réalisée. Comme les échantillons étudiés sont cylindriques, deux zones sont retirées de l'image obtenue après mesure, cette opération permet de réaliser les calculs sur une zone au plus proche de la génératrice. Les résultats présentés représentent une moyenne de l'ensemble des mesures effectuées, sur la zone restreinte après mesure.

### **3.4.3. Microscopie à force atomique**

La microscopie à force atomique (AFM) permet d'obtenir des images topographiques tridimensionnelles à haute résolution. La méthode consiste à enregistrer les déplacements verticaux d'une pointe en fonction de sa position sur la surface de l'échantillon. La position de la sonde est repérée grâce à un laser focalisé à l'extrémité du levier, dont la réflexion est collectée sur un photodétecteur muni de quatre cellules photoélectriques. Ceci permet de reconstituer une image de la topographie de la surface. Les images AFM ont été réalisées en mode tapping sur l'appareil Nanoscope III de chez Digital instruments

Cette technique permet de connaître les modifications topographiques de l'ordre du micromètre dues aux traitements de surface des substrats.

### **3.4.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Le MEB fonctionne sur le principe de l'émission d'électrons secondaires résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons incident et le matériau observé. L'intensité de l'émission dépend du potentiel local, du numéro atomique et de la topographie de la surface (permettant par transformation du faisceau secondaire en signal électrique de donner une image de la surface). Les observations morphologiques en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un MEB Philips SEM 515. Quelques unes de ces observations ont été couplées à des analyses par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), à des fins d'analyse chimique élémentaire. Le volume de matière minimum analysé, dépendant de l'interaction électrons-matière pour la tension d'accélération choisie, est voisin de  $1 \mu\text{m}^3$ . Une particularité du MEB est sa grande profondeur de champ qui permet l'observation de reliefs importants. Les échantillons doivent être capables de supporter le vide ainsi qu'un

bombardement électronique intense. Cette méthode nous a permis d'évaluer les changements morphologiques dus au traitement de surface du substrat.

### **3.5. Diélectrique**

Par définition, la tension de claquage, aussi appelée rigidité diélectrique, est la différence de potentiel pour laquelle un défaut diélectrique apparaît dans un échantillon placé entre deux électrodes sous des conditions expérimentales pré-définies.

Les tests ont été réalisés selon la norme ASTM D 149-97a(2004).

Les électrodes sont des électrodes de type 2, soit deux cylindres concentriques de diamètre 25mm dont les bords sont arrondis au diamètre de 3,2mm. Ces électrodes sont hautement recommandées pour les essais sur des films, des tissus, des caoutchoucs ou des plastiques moulés. L'échantillon est glissé entre ces deux électrodes et doit être en contact avec l'intégralité de la partie plane des électrodes.

Les échantillons testés sont fabriqués à partir de films de  $1 \pm 0,1$ mm d'épaisseur, et découpés à l'emporte pièce et ont donc un diamètre de  $50 \pm 0,2$ mm. Ainsi la surface testée est loin des défauts engendrés par la découpe, comme la norme le recommande.

La procédure de test suit la procédure normalisée "Short-time", dans laquelle une rampe continue est appliquée à l'échantillon jusqu'à apparition du défaut. La rampe appliquée est  $1\text{kV.s}^{-1}$  jusqu'à 30kV.

Pour chaque temps de vieillissement envisagé, un jeu de cinq échantillons est testé à température ambiante.

### **3.6. Caractérisations chimiques**

#### **3.6.1. IR**

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques existant au sein d'un matériau organique. La plupart des polymères absorbent les radiations électromagnétiques dans le domaine des longueurs d'onde de 2 à 30  $\mu\text{m}$  (infrarouges). Si la fréquence de radiation correspond à la fréquence propre d'une liaison (que l'on peut assimiler la liaison à un ressort qui se tend et se détend à une fréquence  $\nu$  et reliant deux atomes), cela se traduit par une bande d'absorption. Cette théorie pourrait nous amener à penser que chaque liaison dans une molécule donne lieu à une bande d'absorption spécifique dans le spectre infrarouge. Dans la pratique, l'interprétation d'un spectre infrarouge est plus compliquée, car les molécules qui absorbent des radiations infrarouges subissent non seulement des elongations mais également divers mouvements de déformation angulaire, voire une combinaison de ces effets. A chaque mode de vibration correspond une bande. Les différents types de vibrations fondamentales présentes dans la molécule sont :

- les vibrations d'élongations ( $\nu$ ) dues au battement relatif de deux atomes suivant dans l'axe de la liaison qui les relie

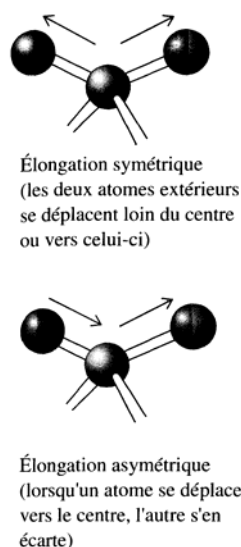


Figure 2-28: Représentation schématique des vibrations d'élongation d'une liaison;[Volhardt, 2004]

- les vibrations de déformation angulaire entre deux liaisons de valence dans le plan principal de la molécule ( $\delta$ ) ou en dehors du plan.

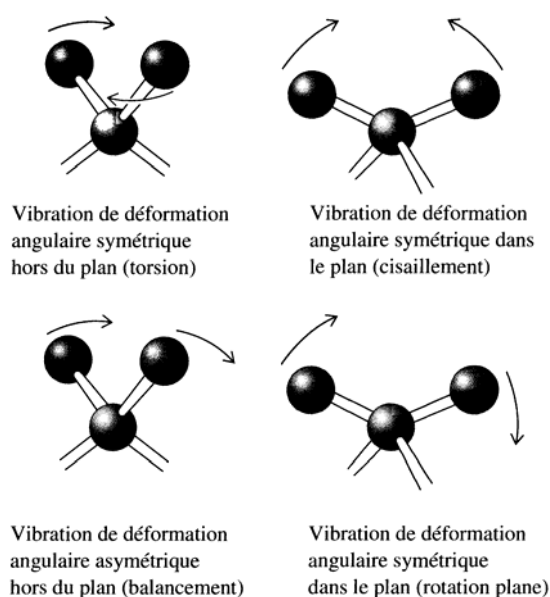


Figure 2-29: Représentation schématique des vibrations de déformation angulaire d'une liaison [Volhardt, 2004]

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour identifier éventuellement un mécanisme de dégradation irréversible du polymère après immersion dans l'acide nitrique, et de l'Ultem dans l'eau glycolée. Les manipulations ont été effectuées au laboratoire sur l'appareillage Perkin Elmer *Spectrum 200* en universal ATR (Attenuated Total Reflectance), technique qui permet d'étudier liquide et solide sans préparation d'échantillon. Les spectres sont obtenus par la méthode de la réflexion totale atténuée en utilisant un cristal de diamant. On fait subir au faisceau une ou plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un matériau transparent dans le domaine de longueurs d'ondes investigué,

d'indice de réfraction  $n$  élevé comme le diamant ( $n=2,4$ ), sur lequel l'échantillon est posé. Si l'angle d'incidence est supérieur à un angle critique, la lumière ne pénètre que faiblement dans l'échantillon. La profondeur de pénétration de quelques dixièmes de micromètre, dépend de la longueur d'onde, des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon et de l'angle d'incidence. Le schéma de principe est détaillé figure 2-30:

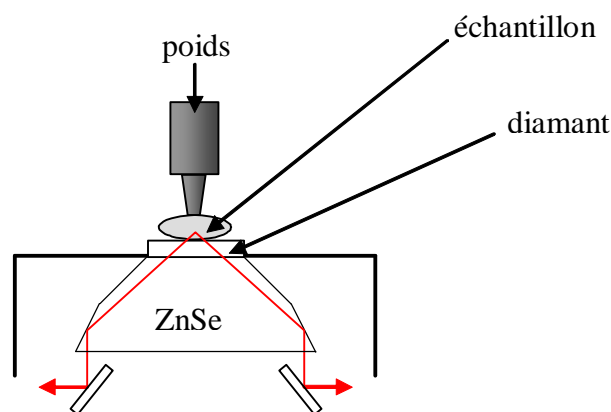


Figure 2-30: Schéma de principe de l'Universal ATR

### 3.6.2. RMN

La RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) tire des informations de l'interaction qui peut apparaître entre les noyaux des atomes présents dans l'échantillon quand on le soumet à un champ magnétique intense et constant produit par un aimant.

Le spectre RMN résulte de l'absorption par l'échantillon de certaines des fréquences envoyées par une source électromagnétique. L'interprétation des signaux (position, aspect, intensité) conduit à un ensemble de renseignements sur l'échantillon, d'autant plus facilement interprétable que le produit étudié est pur.

Pour comprendre l'origine de ces spectres, très différents des spectres optiques classiques, il faut faire appel au spin des noyaux. Nous ne détaillerons pas la théorie concernant cette technique. Nous nous contenterons de détailler la signification des spectres

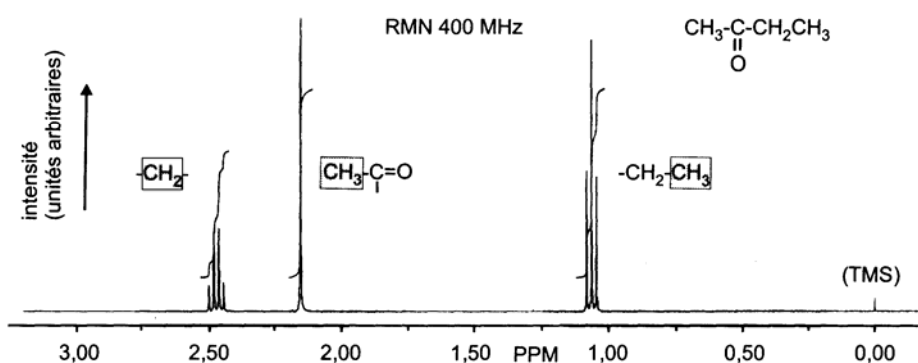


Figure 2-31: Présentation conventionnelle d'un spectre de RMN  $^1\text{H}$  de la butanone

Sur le spectre représenté figure 2-31, le nombre de pic est lié au couplage du proton étudié avec les  $1\text{H}$  voisins. La hauteur ou "intégration" est le nombre de protons équivalents

dans le massif. Le déplacement, position sur l'axe des abscisses, est caractéristique du proton dans son environnement.

Deux techniques ont été utilisées. La première, la plus classique, implique de mettre l'échantillon en solution dans un solvant ne contenant pas d'atomes absorbant dans la zone investiguée, souvent des solvants deutérés. La solution est transférée dans un tube, lui-même placé dans un aimant supraconducteur. Le tube subit une rotation rapide. L'échantillon est alors soumis à des radiofréquences pulsées balayant l'intégralité de la région d'intérêt. Enfin, c'est une transformée de Fourier qui permet de passer du profil des signaux pulsés en fonction du temps au spectre classique.

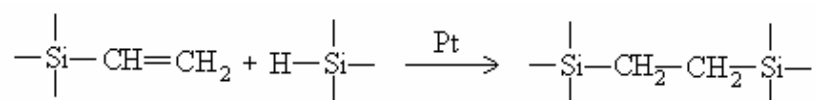
Les spectres ont été effectués à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker AM 400 dans les conditions suivantes:

- Résolution digitale 0,122 Hz/pt, ce qui correspond à une largeur spectrale de 4000Hz.
- Angle d'impulsion  $90^\circ$ ,  $7\mu\text{s}$ .

## **4.OPTIMISATION DES CYCLES DE POLYMERISATION DES ADHESIFS**

### **4.1.Adhésif silicone Q3 6611:**

La réaction mise en jeu lors de la réticulation à chaud de cet adhésif est une hydrosilylation. La réaction d'hydrosilylation est un procédé fréquemment utilisé dans la préparation d'adhésifs silicone. Il correspond à une réaction d'addition d'une fonction silane (Si-H) d'une macromolécule sur la double liaison d'un groupe vinyle Si-CH=CH<sub>2</sub> d'une autre. Cette réaction est catalysée par un complexe de platine Pt(0) ou Pt(II) et son bilan général représenté figure 2-32.



**Figure 2-32: Equation bilan de la réaction d'hydrosilylation**

Depuis le mécanisme proposé par Chalk et Harrod [Chalk, 1965] en 1965 et l'étude détaillée de la réaction par Speier [Speier, 1957] utilisant l'acide hexachloroplatinique comme catalyseur, le rôle du catalyseur est mieux connu [Roy, 2002]. Il est alors possible d'utiliser des complexes ou des sels de platine comme catalyseur de la réaction.

Dans ce système réactionnel, la formulation la plus utilisée correspond au mélange d'un complexe de platine, d'un P.D.M.S possédant un groupe vinyl en position terminale ou latérale et d'un agent de réticulation multifonctionnel. Ce dernier doit comporter au moins deux fonctions Si-H. Il s'agit généralement d'homopolymères ou de copolymères. La structure de l'élastomère formé dépend de la localisation et du nombre de fonctions Si-H et Si-CH=CH<sub>2</sub> présentes dans les chaînes.

Signalons que dans ce procédé de réticulation, la géométrie de l'élastomère formé est contrôlée par le choix initial des réactifs. Ainsi, en faisant varier la masse molaire des vinylpolydiméthylsiloxanes utilisés et la fonctionnalité des silanes, le matériau final obtenu aura des propriétés différentes. Ces réactions présentent l'avantage de ne pas donner de produits secondaires. Cependant des résidus du complexe de platine peuvent être indésirables pour certaines applications.

Une étude calorimétrique couplée à un suivi rhéologique de la réticulation de l'adhésif Q3 6611 va permettre la détermination d'un cycle de polymérisation conduisant à la réalisation d'échantillons aux propriétés optimisées.

#### **4.1.1.Etude calorimétrique de la réaction de pontage**

La calorimétrie différentielle à balayage (D.S.C) prend toute sa dimension lors de la détermination de chaleur de réaction, encore appelée enthalpie de réaction  $\Delta_r H$ . L'application

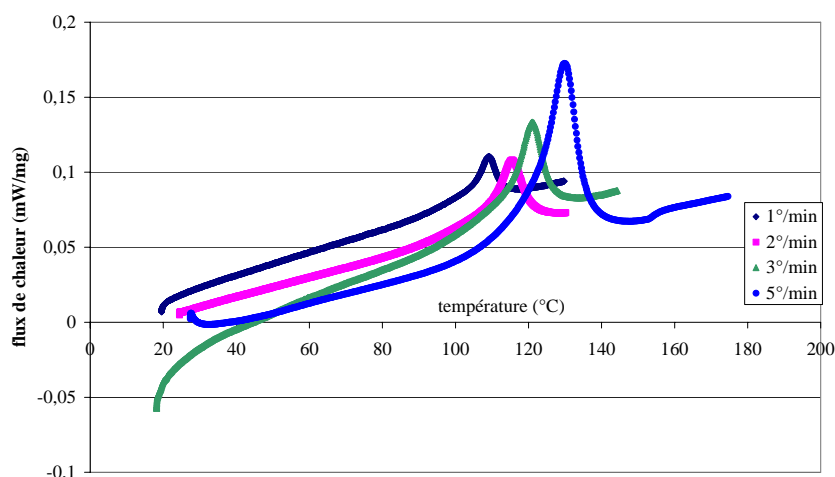
de rampes de différentes vitesses permettra grâce à la comparaison des valeurs de  $\Delta_r H$  obtenues de déterminer l'influence de la vitesse de rampe sur l'avancement de la réaction. Cette étape fixe par ailleurs une gamme de températures - correspondant au pic exothermique - dans laquelle la réaction peut être effectuée avec une cinétique maximale.

Précisons ici que pour respecter le cahier des charges d'Alstom Transport, cette opération doit être effectuée à des températures inférieures à 120°C, pour protéger les systèmes électriques déjà en place lors de l'opération d'adhésion.

Quatre vitesses de balayage ont été choisies:  $q=1; 2; 3; 5^\circ/\text{min}$ . Les durées de polymérisation seront différentes en fonction des vitesses choisies et plus précisément d'autant plus courtes que la rampe de température est rapide. La réaction a donc été menée jusqu'à son terme, c'est à dire quand le profil du pic exothermique est symétrique.

15mg environ d'adhésif non ponté sont déposés dans une capsule scellée et soumis à la rampe, sous un balayage d'air.

Les thermogrammes obtenus sont représentés figure 2-33:



**Figure 2-33: Résultats obtenus sous différentes rampes de température en DSC**

Toutes les vitesses de balayage appliquées ont données un pic exothermique même si celui-ci est très étalé pour 1°/min. Comme attendu, les pics présentent un profil d'autant plus aigu que la vitesse de balayage est élevée. De même, les températures de début et de fin de pic et la température au maximum du pic ( $T_{\text{peak}}$ ) augmentent avec la vitesse de balayage.

Le tableau 2-4 ci-dessous résume l'ensemble des résultats obtenus:

Vitesse de balayage q (°/min)	1	2	3	5
$\Delta_r H$ (J.g <sup>-1</sup> )	18 ± 5	17 ± 5	18 ± 5	19 ± 5
Début du pic (°C)	102 ± 3	107 ± 3	112 ± 3	121 ± 3
Maximum du pic (T <sub>peak</sub> )(°C)	109 ± 3	115 ± 3	121 ± 3	130 ± 3
Fin du pic (°C)	114 ± 3	122 ± 3	127 ± 3	136 ± 3

Tableau 2-4: Résumé des résultats obtenus lors des balayages en température

L'exothermie est maximale pour des températures comprises entre 100 et 130°C. Néanmoins l'allure du pic obtenu pour q=1°/min indique que l'exothermie -donc la réaction- débute à 90°C.

Le tableau 2-4 met en valeur les faibles valeurs d'énergie dégagées par la réaction d'hydrosilylation. En effet, la valeur moyenne d'enthalpie obtenue sur ces cinq rampes est 18 ± 5 J.g<sup>-1</sup>. Rappelons que pour un système époxy amine, l'enthalpie de réaction est approximativement comprise entre 200 et 450 J.g<sup>-1</sup>.

La méthode de Kissinger [Kissinger, 1957] a été appliquée à ce faisceau de courbes permettant ainsi de calculer l'énergie d'activation E<sub>a</sub> de la réaction de pontage, selon

$$\frac{d(\ln(\frac{q}{T_{peak}^2}))}{d(\frac{1}{T_{peak}})} = -\frac{E_a}{R} \quad (2-17)$$

Pour cela, un tracé du logarithme népérien du rapport de la vitesse de balayage q sur le carré de la température correspondant au maximum du pic (T<sub>peak</sub>) en fonction de l'inverse de T<sub>peak</sub> exprimée en Kelvin a été réalisé et présenté figure 2-34.

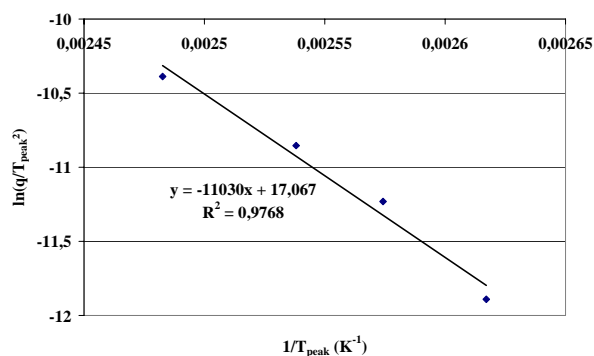


Figure 2-34: Calcul de l'énergie d'activation de la réaction par la méthode de Kissinger

Le calcul de l'énergie d'activation donne : E<sub>a</sub> = 92 ± 2 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Par ailleurs, les valeurs de  $\Delta_r H$  présentées dans le tableau 2-4 sont indépendantes de la vitesse de rampe q. Donc, que quelle que soit la vitesse de balayage appliquée, la quantité



d'énergie reçue par le système est équivalente. On en déduit que la mobilité des extrémités réactives permet d'atteindre un taux de conversion maximal pour toutes les conditions étudiées.

La haute valeur d'énergie d'activation  $E_a$  tend à prouver que les cinétiques de gélification et donc de réticulation augmente très rapidement avec la température appliquée. Donc en première approximation, il apparaît que quelle que soit la température (comprise entre 90°C et 130°C) appliquée lors de la mise en œuvre de l'adhésif Q3 6611, la réticulation semble optimisée avec la possibilité de fortement diminuer le temps de cycle de pontage en augmentant modérément la température.

Afin de vérifier que l'avancement de la réaction se traduit par l'obtention de valeurs de modules les plus élevées possibles quelles que soient les conditions appliquées, des mesures rhéologiques du module de cisaillement entre plateaux parallèles doivent être effectuées.

#### **4.1.2. Etude rhéométrique**

On applique une température fixe à l'adhésif initialement liquide placé dans la cuvette, dont le schéma de principe est donné figure 2-18. Le rhéomètre permet alors de mesurer l'évolution du module au cours du temps. Cette expérience est indispensable dans la détermination du cycle de polymérisation optimal d'un adhésif silicone. En effet, une fois la réaction terminée, il est possible de déterminer un module de cisaillement  $G_r$  sur le plateau caoutchoutique qui est relié à la masse entre point de réticulation  $M_c$  selon [Treloar, 1975]

$$G_r = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (2-18)$$

Ainsi, un module plus élevé, signifie un pontage plus serré et donc un avancement plus important de la réaction [Treloar, 1975]].

Nous avons réalisé les caractérisations rhéologiques isothermes du pontage de cet adhésif dans l'intervalle de température 90-130°C. Le but de ces tests est d'une part de confirmer les conclusions apportées précédemment et d'autre part d'étudier l'influence de la température appliquée sur les propriétés finales de l'adhésif. Pour ce faire 10g d'adhésif non pontés sont placés dans une cuvette puis un plateau de 20mm de diamètre est mis au contact de l'adhésif. Sont alors enregistrées les variations des modules de cisaillement dynamiques  $G'$  et  $G''$  au cours du temps sous les températures 90, 105, 120, 130°C.

Les courbes rassemblant les résultats de ces expériences sont présentés figures 2-35 et 2-36:

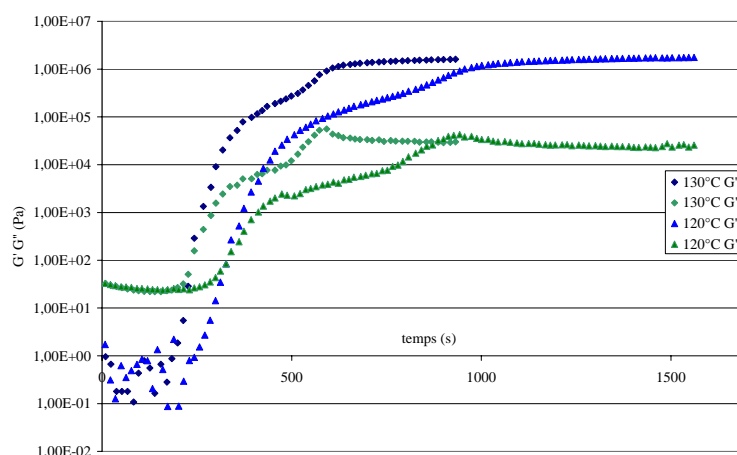


Figure 2-35: Comparaison des résultats obtenus en rhéométrie à 120 et 130°C

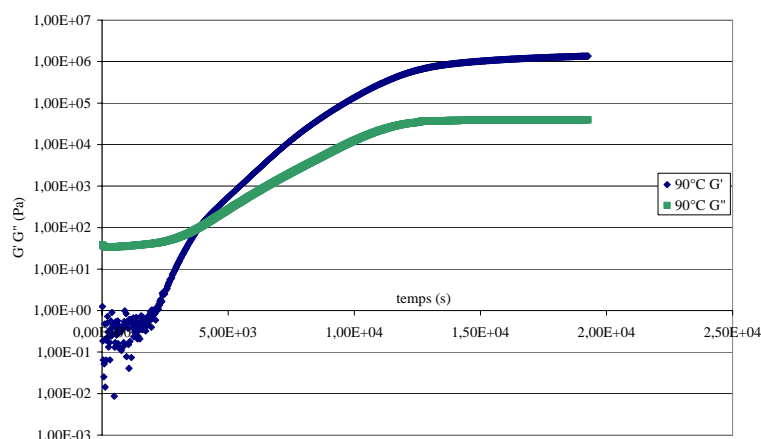


Figure 2-36: Résultats obtenus en rhéométrie à 90°C

Cette technique permet de déterminer le temps de gel pour chacune des températures étudiée, c'est-à-dire le temps au bout duquel  $G' > G''$  signe du début d'un comportement solide. La valeur de  $G'$  mesurée sur le plateau présente une incertitude 15% à cause des effets de bords inhérents à la géométrie sélectionnée. L'ensemble des résultats obtenus est présenté tableau 2-5

Température (°C)	Temps de gel ( $t_{\text{gel}}$ ) (s)	$G'$ avec cuvette (MPa)
90	$4050 \pm 10\%$	$1,8 \pm 15\%$
105	$940 \pm 10\%$	$1,5 \pm 15\%$
120	$320 \pm 10\%$	$1,7 \pm 15\%$
130	$220 \pm 10\%$	$1,5 \pm 15\%$

Tableau 2-5: Résumés des résultats obtenus en rhéométrie

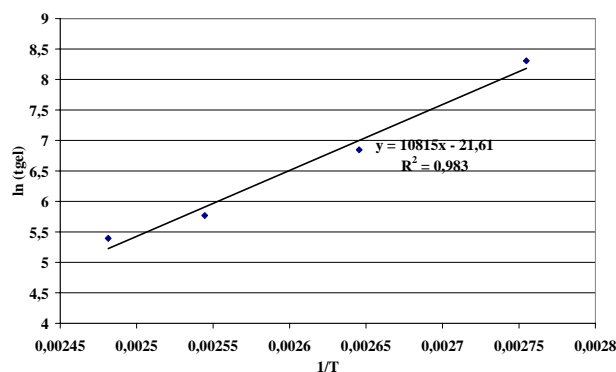
Les valeurs du tableau 2-5 ne montrent aucune influence de la température appliquée sur les propriétés finales de l'adhésif.

Le tableau 2-5 met par ailleurs en évidence le fait que la réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée. Le temps de gel est le paramètre cinétique sur lequel l'effet de la température est le plus marqué. Il est par ailleurs possible d'appliquer la loi

d'Arrhenius à ces valeurs permettant ainsi de calculer une énergie d'activation d'après l'équation 2-19:

$$\frac{d \ln t_{gel}}{dT} = -\frac{E_a}{RT^2} \quad (2-19)$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue.



**Figure 2-37: Détermination de l'énergie d'activation à partir des temps de gel**

L'énergie d'activation ainsi calculée est  $90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , valeur en bon accord avec celle donnée par l'équation de Kissinger.

Ainsi, quelle que soit la température appliquée pendant la réaction, les propriétés finales de l'adhésif sont identiques. Donc le cycle retenu d'après ces tests peut être 2h00 à  $120^\circ\text{C}$ . En effet, d'après la figure 2-35 ce temps de réaction est suffisant pour obtenir des propriétés optimales et  $120^\circ\text{C}$  est la température maximale applicable lors du protocole de fabrication industrielle.

#### **4.1.3. Etude en RMN**

Afin de mettre en évidence la disparition totale des extrémités réactives après un cycle de pontage de 2h00 à  $120^\circ\text{C}$ , deux spectres RMN du  $^1\text{H}$  ont été effectués.

Pour le premier spectre, quelques milligrammes d'adhésif non ponté est dissous dans 0,5mL de solvant. Le spectre est donc obtenu en solution dans du  $\text{CDCl}_3$ . Ce spectre met en évidence la présence de doubles liaisons carbone-carbone par un massif à 6ppm. Rappelons que ces extrémités participent à la réaction de pontage de l'adhésif. Le spectre représenté figure 2-38 est le spectre de référence.

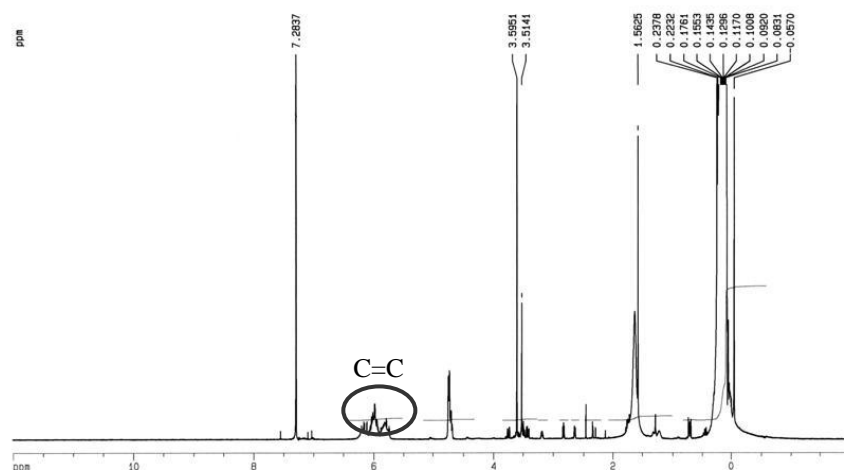


Figure 2-38: Spectre RMN  $^1\text{H}$  obtenu en solution dans  $\text{CDCl}_3$  avant le cycle de polymérisation

Le second spectre a été obtenu par RMN HRMAS (High Resolution Magic Angle Spinning) sur un échantillon d'adhésif ayant subi un cycle de 2h00 à  $120^\circ\text{C}$  après gonflement dans du  $\text{CDCl}_3$

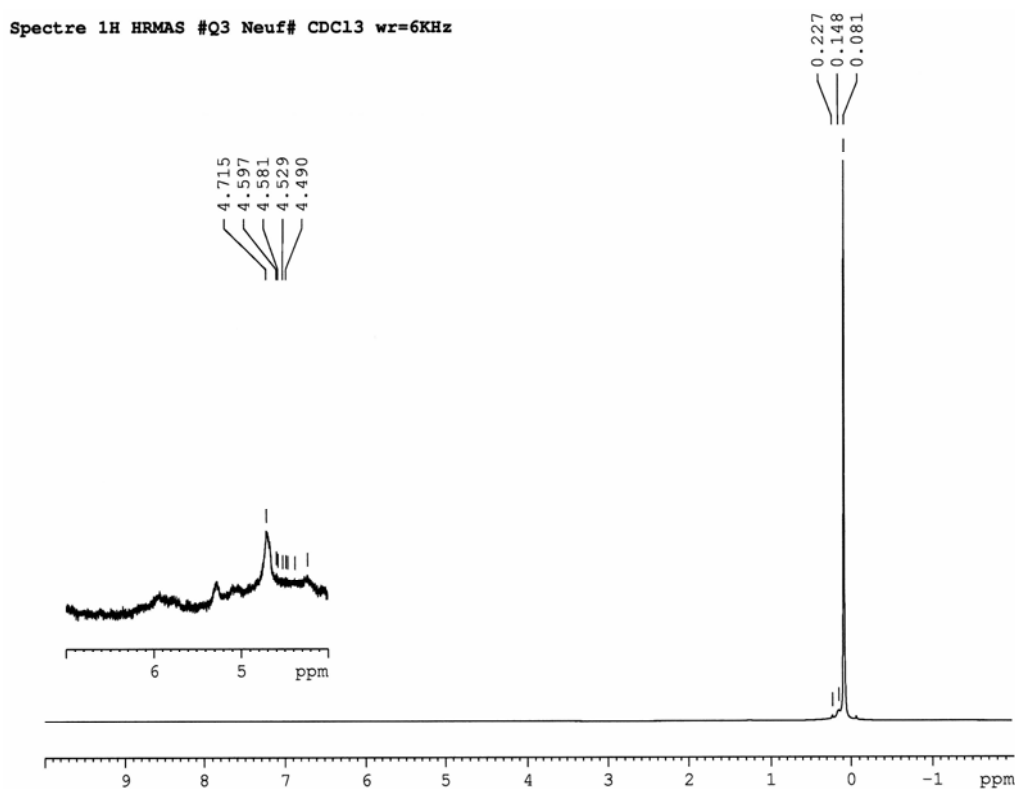


Figure 2-39: Spectre RMN  $^1\text{H}$  obtenu après "gonflement" dans  $\text{CDCl}_3$  après polymérisation et zoom sur la zone des liaisons  $\text{CH}=\text{CH}_2$

Tous ces résultats indiquent que le choix d'un cycle de polymérisation de 2h00 à  $120^\circ\text{C}$  mène à un avancement maximal de la réaction de pontage caractérisé par la consommation totale des extrémités réactives.

#### 4.1.4. Réalisation des éprouvettes

Dans un second temps, que ce soit pour l'étude en durabilité ou sur un prototype Alstom, le joint adhésif doit être homogène, c'est-à-dire sans bulle. Ainsi il est courant

d'évacuer toutes les bulles d'air contenues dans l'adhésif en faisant le vide dans une enceinte spéciale. Afin de comparer la morphologie des joints soumis aux différents procédés envisagés, des éprouvettes massives épaisses (15mm d'épaisseur) d'adhésif ont été réalisées et découpées dans la tranche une fois la polymérisation terminée. Dow Corning préconise de réaliser l'opération de débullage à 70°C. En effet, l'adhésif monocomposant est formulé avec un inhibiteur qui s'évacue à 70°C. Il est alors emprisonné lors de la solidification rapide du réseau à 120°C si on ne prend pas la peine de l'évacuer avant l'étape de polymérisation. Il est parfaitement homogène.

Les photos suivantes montrent la morphologie comparée des échantillons polymérisés sans débullage et après un débullage à 70°C.



Figure 2-40: Photographie d'une tranche d'adhésif Q3 6611 (a) sans débullage (b) avec débullage 1h00 à 70°C

#### 4.2. Adhésif n°2: adhésif RTV 7091

Le deuxième adhésif appartient à la famille des « alkoxy silicone ». La réaction débute dès que l'adhésif entre en contact avec l'atmosphère, commence le pontage selon le bilan :

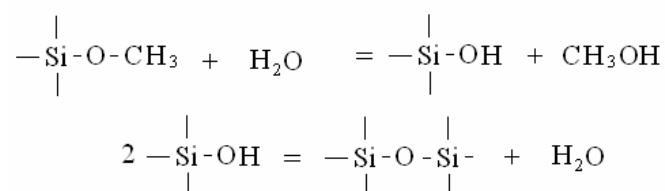


Figure 2-41: Equation bilan de la réaction de pontage de l'adhésif RTV 7091

Si la réaction avance, se forme tout d'abord une « peau » d'adhésif complètement ponté que la molécule d'eau devra traverser afin d'atteindre l'adhésif non ponté à coeur. Cette « peau » a une profondeur  $z$ , croissante avec le temps. Comyn et coll. [Comyn, 2002] ont montré que  $z$  est proportionnel à  $t^{1/2}$ , où  $t$  est le temps de réaction, selon

$$z = \sqrt{2PVpt} \quad (2-20)$$

avec  $P$  le coefficient de perméabilité de l'eau dans la peau d'adhésif totalement ponté,  $V$  le volume d'adhésif réagissant avec une mole d'eau et  $p$  la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère environnante.

Dès que la molécule d'eau atteint la partie d'adhésif non ponté, elle réagit immédiatement, ayant pour effet d'épaissir la « peau » déjà formée. La réaction chimique proprement dite est très rapide en comparaison à la diffusion de l'eau, ce qui implique que la

diffusion seule contrôle la cinétique globale du pontage. Par ailleurs, notons la libération d'une molécule de méthanol dans l'atmosphère par désorption.

Suivre l'avancement d'une réaction dont la cinétique est déterminée par la diffusion n'est pas simple. En effet, les temps de réaction sont longs, en particulier par rapport à ceux observés pour l'adhésif HTV Q3 6611, et d'autant plus long que l'adhésif est épais. Nous allons donc utiliser une méthode spécifique mise au point par Comyn et coll. [Comyn, 1998]. Cette méthode utilise le bilan de masse de la réaction, qui est négatif. En effet, pour une molécule d'eau ( $M=18\text{g.mol}^{-1}$ ) qui a pénétré, une molécule de méthanol est libérée ( $M=32\text{g.mol}^{-1}$ ). Donc suivre la diminution de la masse de l'échantillon, revient à suivre l'avancement de la réaction de pontage qui est terminée quand la masse de l'échantillon se stabilise.

Afin de définir le cycle de pontage optimal nous avons étudié l'influence de deux paramètres sur la cinétique de réaction : la température et l'humidité relative. Pour ce faire, trois échantillons extrudés de 3mm d'épaisseur ont été soumis à trois ambiances :

- Les conditions ambiantes tout d'abord, soit 25°C, 60% Humidité Relative (H.R)
- Des conditions que nous appellerons par la suite et en comparaison aux conditions ambiantes "froid et humide" soit 25°C, 90% H.R
- Enfin, les conditions "chaud et sec" qui correspondent au couple 80°C, 60% H.R.

Toutes ces ambiances ont été maintenues dans une enceinte climatique.

Les échantillons ont été déposés sur des substrats en téflon, car Comyn et coll. [Comyn, 2002] ont montré que ce dernier n'affecte pas la diffusion de l'eau et donc la vitesse de pontage.

Le paramètre utilisé pour suivre l'évolution de la réaction est la perte de masse, notée  $V_m$ .  $V_m$  se définit de la manière suivante:

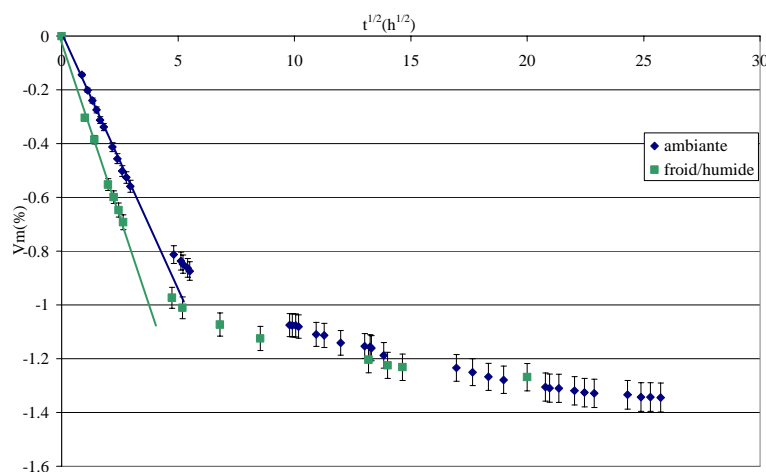
$$V_m = \frac{m(t) - m(0)}{m(0)} \times 100 \quad (2-21)$$

Où  $m(t)$  est la moyenne de la masse des trois échantillons à l'instant  $t$  et  $m(0)$  la masse moyenne des trois échantillons à la sortie de la cartouche.

Les courbes caractéristiques de  $V_m$  en fonction du temps comporte deux zones distinctes:

- Une première partie dans laquelle  $V_m$  est proportionnel à  $t^{1/2}$ , signe que la cinétique est contrôlée par la diffusion des molécules d'eau
- Une seconde partie dans laquelle  $V_m$  se stabilise, prouvant que l'équilibre est atteint.

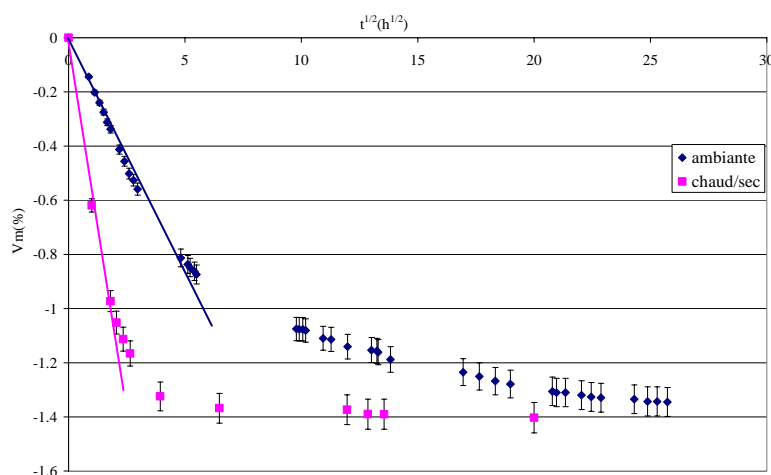
Comparons les résultats obtenus dans les conditions ambiantes et dans les conditions froid/ humide. Le choix de la température commune aux deux conditions permet donc d'étudier ici l'influence de l'augmentation taux d'humidité sur la réaction.



**Figure 2-42: Comparaison des pertes de masses relevées par gravimétrie pour les atmosphères ambiante et froid/humide**

Ces deux courbes montrent qu'une augmentation de l'Humidité relative de 60 à 90% n'a qu'une influence modérée sur la première partie. Une légère accélération de la réaction est cependant visible dans cette partie de la courbe. D'après l'équation 2-20, cette accélération peut être liée soit à une augmentation du coefficient de perméation de l'eau soit à une augmentation de la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère environnante, le volume d'adhésif réagissant avec une mole d'eau étant constant. Or, d'après les résultats de Comyn et coll. [Comyn, 2001] le coefficient de perméation de l'eau est indépendant du degré d'humidité relative. En revanche, l'augmentation du degré d'humidité relative entraîne une augmentation de la pression partielle d'eau. Donc, l'accélération de la réaction mesurée dans la première partie est uniquement liée à l'augmentation de l'Humidité Relative. La stabilisation intervient donc plus vite sous les conditions froid/humide, soit après 200h alors qu'elle intervient après 400h dans les conditions ambiantes.

La figure 2-43 présente la comparaison des résultats obtenus dans les conditions ambiantes et dans les conditions chaud sec:



**Figure 2-43: Comparaison des pertes de masses relevées par gravimétrie pour les atmosphères ambiante et chaud/sec**

Les différences entre ces deux courbes sont très marquées. En effet, l'effet cinétique dû à l'augmentation de température de 25 à 80°C à humidité relative constante est visible. La tentation est grande d'en référer à Arrhénius car les coefficients de diffusion suivent cette loi exponentielle.

Or, les échantillons obtenus dans les conditions chaud sec montrent une résistance au cisaillement quasi-nulle, preuve que la réaction de pontage n'a pas lieu.

Des analyses en universal-ATR centrées sur la bande à  $1100\text{cm}^{-1}$  (associée au liaisons Si-O-Si) ont été effectuées au LPMI de Pau mais n'ont pas permis de conclure quant à la densité du réseau (comparée avec un échantillon obtenu dans les conditions ambiantes).

Néanmoins, il est possible d'avancer une hypothèse quand à ce comportement particulier en température. Nous pensons que ce cas atteint les limites de la méthode de suivi de pontage par gravimétrie. En effet, elle repose sur l'hypothèse du départ d'une molécule d'alcool mais ne permet pas de vérifier la véritable nature du produit désorbé. Elle ne permet pas non plus de vérifier que les deux SiOH obtenus par hydrolyse du groupement alkoxy, réagissent entre eux. Nous pensons donc que à 80°C les liaisons Si-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ont subi une rupture mais n'ont pas libéré d'extrémités SiOH, et ceci n'a donc pas permis d'effectuer la réaction de pontage. Il est aussi probable qu'à 80°C les agents pontants (triméthoxysilane par exemple produit fort volatile) s'évaporent. Ceci permettrait d'expliquer pourquoi la perte de masse dans ces conditions est légèrement supérieure à celle observée dans les conditions ambiantes. Privé de cet agent, l'adhésif ne peut plus être ponté.

Le cycle de polymérisation choisi devra permettre de trouver le meilleur compromis temps de réaction/ propriétés finales. C'est pourquoi, nous avons choisi les conditions froid/ humide pour léger effet cinétique qu'elles apportent par rapport aux conditions ambiantes. Le temps de maintien en enceinte climatique est fixé à un mois d'après la figure 2-42.



## **5.CONCLUSION**

Par une méthode "classique" d'optimisation de réaction de réticulation, nous avons trouvé un cycle qui aboutit à la consommation complète des extrémités réactives pour l'adhésif Q3 6611. Par ailleurs, il est possible d'obtenir un joint homogène moyennant une étape de dégazage de l'adhésif.

Le cycle retenu pour cet adhésif est 1h00 à 70°C sous 4mbar suivi de 2h00 à 120°C à pression ambiante

La méthode utilisée pour le second adhésif, l'adhésif 7091, peut être considérée comme plus "originale", mais qui s'est avérée être très efficace pour déterminer un temps de réaction dans les conditions ambiantes et "froid/humide". Elle a néanmoins montré ses limites dans des conditions expérimentales "chaud/sec", car cette technique ne permet pas de relier une augmentation de la perte de masse mesurée à un incrément dans l'avancement de la réaction. Force est de constater cependant que cette méthode peu gourmande en essais et en temps se montre globalement efficace.

## **6.BIBLIOGRAPHIE**

- [Baquey, 2004] - G. Baquey, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2004)
- [Chalk, 1965] - A.J Chalk and J.F Harrod, J. Am. Chem. Soc., 87, 16 (1965)
- [Cognard, 2000] - J. Cognard, in Science et Technologies du Collage, edited by Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (2000).
- [Comyn, 1998] - J. Comyn, J. Day , S.J Shaw, J. Adhes., 66, 289 (1998)
- [Comyn, 2001] - J. Comyn and F. De Buyl, Eur. Poly. J., 37, 2385 (2001)
- [Comyn, 2002a] - J. Comyn, F. de Buyl, N.E. Shephard and C. Subramaniam, Int. J. Adhesion and Adhesives, 22, 385 (2002)
- [Comyn, 2002b] - J. Comyn, F. de Buyl and C. Subramaniam, Int. J. Adhesion and Adhesives, 22, 331 (2002)
- [Darque-Ceretti, 2003] - E. Darque-Ceretti, E. Felder in "Adhésion et adhérence", CNRS Editions, Sciences et Techniques de l'ingénieur (2003)
- [Evieux, 2002] - J. Evieux, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002
- [Good, 1960] - R. J Good and L.A Girifalco, J. Phys. Chem., 64, 561 (1960)
- [Grigorias, 1990] – S. Grigorias and T.H Lane in « Silicon-based Polymer Science », J.M Ziegler and F.W.G Fearon Ed., American Chemical Society, Washington, 7, 224 (1990)
- [Helt, 1998] - S. Helt, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1998
- [Kinloch, 1983] - A.J Kinloch in "Durability of Structural Adhesives", A.J Kinloch Ed., Applied Science Publishers, New York, 7, 79 (1983)
- [Kinloch, 1987] - A.J Kinloch in "Adhesion and Adhesives", Chapman and Hall (1987)
- [Kissinger, 1957] - H.E Kissinger, Anal. Chem., 29, 1702 (1957)
- [Lacourcelle, 2006] - L. Lacourcelle in "Techniques de l'Ingénieur", Vol. M 1565, 1-13 (2006)
- [Matsunaga, 1977] – T. Matsunaga, J. Appl. Polym. Sci., 21, 2847 (1977)
- [Merdas, 2000] - I. Merdas, F. ThomINETTE and J. Verdu, J. Appl. Polym. Sci., 77, 1439 (2000)
- [O'Hare, 2002] - L.A O'Hare, S. Leadley and B. Parbhoo, Surf. Interface Anal., 33, 335 (2002)
- [Owens, 1969] - D. K Owens and R. C Wendt, J. Appli. Polym. Sci., 13, 1741 (1969)
- [Roy, 2002] - A.K Roy and R.B Taylor, J. Am. Chem. Soc., 124, 9510 (2002)
- [Schultz, 1977] - J. Schultz, K. Tsutsumi and J.B Donnet, J. Colloïd Interface Sci., 59, 272 (1977)

[Shen, 1972] - H. K. Shen and J. L. Rutherford, Mat. Sci. Eng., 9, 323, (1972)

[Speier, 1957] - J.L. Speier, J.A Webster and G.H Barnes, J. Am. Chem. Soc., 79, 974 (1957)

[Steinfink, 1955] – H. Steinfink, B. Post and I. Fankuchen, Acta Cryst., 8, 420 (1955)

[Treloar, 1975] - L.R.G Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", Clarendon Press, Oxford (1975)

[Venables, 1979] - J.D Venables, D.K McNamara, J.M Chen, T.S Sun and R.L Hopping, Appl. Surf. Sci., 3, 88 (1979)

[Volhardt, 2004] - K.P.C Volhardt and N.E Schore, "Traité de Chimie Organique", de Boeck and Larcier s.a, Bruxelles (2004)

## Chapitre 3 : Test couronne

Les propriétés générales des élastomères sont spécifiques. Les hauts taux de déformation mesurés à rupture font que l'amorçage ou la propagation de fissure impliquent de fortes déformations. Par exemple, dans une éprouvette contenant une fissure dont on sépare les extrémités, la propagation de la fissure n'intervient que pour des déformations élevées. Dès lors, il semble que la plupart des tests d'adhérence classiquement utilisés, ne soient pas applicables. Comment avec de telles propriétés amorcer une fissure par insertion d'un coin, propre au test de clivage ?

Une étude bibliographique sur la propagation d'une fissure à l'interface entre un élastomère et une surface rigide montre que l'ouverture est le mode le plus efficace pour comparer les propriétés d'interface. Nous avons donc choisi d'utiliser pour cette étude sur l'adhérence, le test couronne, nommé ainsi de par sa géométrie. Le concept du test couronne sera introduit. Puis, une étude numérique par éléments finis nous permettra de connaître la répartition des contraintes dans l'éprouvette sous l'effet de l'application d'une force.

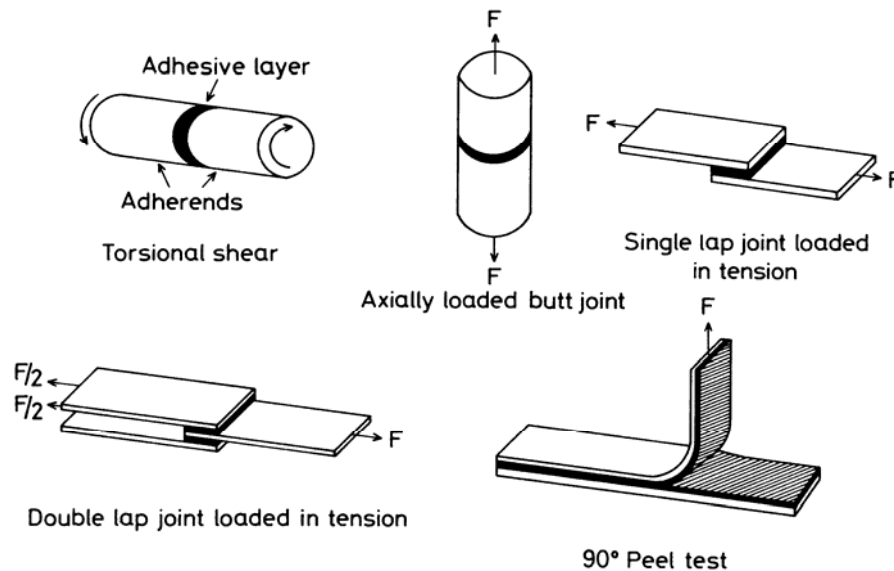
La réalisation des éprouvettes, les protocoles de test et les résultats caractéristiques obtenus, seront détaillés.

Dans une quatrième partie, nous nous attacherons à démontrer que le test couronne permet d'obtenir de hauts taux de ruptures interfaciales avec les substrats utilisés lors de l'étude en durabilité (Ultem et cuivre nickelé).

Une dernière partie sera consacrée à l'étude en durabilité elle-même. Elle regroupera les résultats obtenus en vieillissement sur les matériaux massiques d'une part et les résultats obtenus à l'aide du test couronne d'autre part.

### **1.DESCRPTION DU TEST COURONNE**

Pour caractériser des assemblages collés, de nombreux types d'essais existent. Mittal en répertorie 300. Ces tests permettent de connaître les lois de comportement du système, ainsi que le type de rupture du joint de colle. L'analyse mécanique de ces tests permet d'avoir accès soit au module de cisaillement comme dans le cas du test du rond de serviette (ou napkin ring), soit accès à l'énergie d'adhésion apparente du système, comme pour les tests de pelage, tous représentés figure 3.1 :



**Figure 3-1 : a) Torsion/cisaillement , b) traction bout à bout c) cisaillement par traction ou simple recouvrement, d) cisaillement par traction ou double recouvrement et e) pelage [Adams, 1984]**

Le test de cisaillement par traction, est simple et rapide, mais provoque une déformation importante des substrats dû à la non axialité de la sollicitation, rendant l'analyse mécanique ardue. Ce test est satisfaisant pour faire des mesures comparatives ou des vérifications de procédés, mais ne permet pas une analyse fine des propriétés de l'assemblage collé. La répartition de contraintes est simple en revanche, dans le cas du test du rond de serviette comme nous le verrons au chapitre 4. Pour le test de pelage, il faut au moins un substrat flexible.

Les seuls tests d'adhérence sont ceux qui mesurent la résistance de l'interface par une force ou une énergie de séparation dont la valeur expérimentale est associée à une localisation interfaciale de la rupture. Ainsi, les essais classiques de cisaillement (à simple, double, quadruple recouvrement) et de pelage (sous angle variable) ne sont pas de réels essais d'adhérence, sauf s'il y a rupture interfaciale, puisqu'ils ne concentrent pas les contraintes à l'interface.

C'est pourquoi, nous avons choisi le test couronne. En effet, ce test permet de créer une concentration de contraintes à l'interface et par ailleurs, le substrat sollicité en compression se déforme peu.

### **1.1. Le test couronne ou test de déchaussement**

Il s'agit de développer un test simple d'utilisation et qui permet de caractériser l'adhérence entre un adhésif et un substrat. L'assemblage choisi est de géométrie axisymétrique. Il est constitué d'un substrat cylindrique central et d'une couronne en adhésif (Figure 3-2), d'où son nom « test couronne ».

Dans les premières études, [Hassoune, 2002] le cylindre central était en acier. Son diamètre était fixé à  $d=25\text{mm}$  et sa hauteur à  $h=30\text{mm}$ . La couronne d'adhésif époxyde avait un diamètre intérieur  $d_i=25\text{mm}$ , un diamètre extérieur  $d_e=44\text{mm}$  et une épaisseur  $e=10\text{mm}$ .

Cette épaisseur est nécessaire pour obtenir une couronne rigide, condition nécessaire pour développer une rupture majoritairement interfaciale. On parle alors de déchaussement de la couronne d'adhésif de son substrat.

L'épaisseur de la couronne peut être modifiée selon les propriétés mécaniques de l'adhésif. Il est important de noter que l'adhésif n'est pas sous forme de joint, créant par la même une seule interface substrat/adhésif.

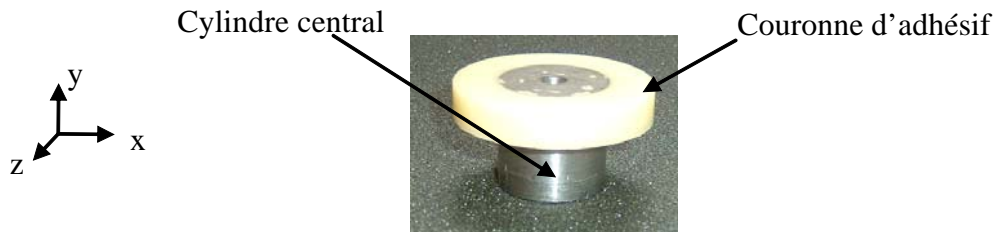


Figure 3-2: Echantillon pour le test couronne avec l'adhésif époxy AV119

## 1.2. Le test couronne: modélisation numérique

Une étude numérique par les éléments finis a été effectuée afin d'analyser le comportement mécanique de l'assemblage collé suite à l'application d'une force. Un modèle axisymétrique a été élaboré avec le code de calculs ANSYS 7.0 en considérant un comportement élastique linéaire pour le substrat en acier et un comportement viscoélastique linéaire pour la couronne d'adhésif époxyde. En raison de l'axisymétrie de l'assemblage, seule une tranche transversale de l'éprouvette coupée dans le plan (Oxy) a été modélisée avec pour conditions aux limites celles du test expérimental représentées figure 3-6 et qui se résume en:

- la couronne d'adhésif posée sur la support ne peut se déplacer que suivant l'axe Ox
- une pression est appliquée sur le cylindre suivant l'axe Oy

Il apparaît que les contraintes sont maximales dans la zone interfaciale. Plus précisément, ces contraintes maximales sont situées proches de l'interface substrat/adhésif, côté adhésif. Cette répartition est quasi-identique pour toutes les contraintes, à savoir  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ , et  $\sigma_{xy}$ . Les contraintes  $\sigma_{yz}$  et  $\sigma_{xz}$  ne peuvent être calculées dans un modèle 2D.

En résumé, il apparaît que toutes les contraintes sont concentrées dans l'adhésif à l'interface substrat/adhésif. Il y a ainsi création d'une zone singulière, zone probable d'initiation de la rupture de l'éprouvette. Hassoune et coll. [Hassoune, 2002] ont vérifié cette hypothèse expérimentalement sur des éprouvettes à substrats en acier dégraissé et sablé. Le fort taux de rupture interfaciale (94% minimum) alors obtenu montre que la concentration de contraintes -mise en évidence par l'étude éléments finis- conduit effectivement à une amorce de fissure à l'interface. Par ailleurs, la contrainte à rupture est plus élevée lorsque le cylindre central a subi un sablage que lorsque ce dernier est simplement dégraissé à l'éthanol.

La contrainte à rupture mesurée avec un cylindre central sablé est égale à 20MPa. Cette valeur est inférieure à la contrainte à rupture en traction de l'adhésif massif AV119 mesurée selon la norme ASTM D 638, laquelle atteint 60 MPa [Amara, 1998]. A titre de comparaison, avec ce même adhésif, Amara et coll. obtiennent des ruptures cohésives dans le joint (épaisseur 0,2 mm) de 60 MPa avec le test de cisaillement par compression [Amara, 1996] et de 90 MPa avec le test de traction Cerache [Amara, 1998].

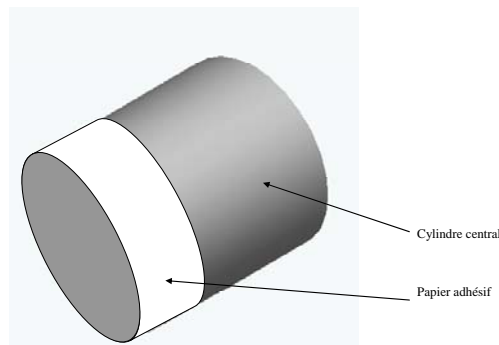
La concentration de contraintes spécifique au test couronne, mise en évidence lors de l'étude éléments finis et confirmée expérimentalement, semble indiquer que cette géométrie sera applicable aux adhésifs silicone. Ce constat est d'autant plus important que la majorité des tests mécaniques traditionnellement utilisés pour mesurer l'adhérence aboutissent à des ruptures cohésives lorsqu'ils sont utilisés avec des adhésifs silicones. Par exemple, le test de simple recouvrement utilisé avec des joints de 0,4mm d'épaisseur d'adhésif Q3 6611 et des substrats en Ultem 2300® traités corona ou encore des substrats en cuivre nickelé dégraissé conduit à des ruptures cohésives plein joint systématiques.

## **2.PROTOCOLES EXPERIMENTAUX**

La géométrie utilisée est très proche de celle présentée préalablement. En effet, l'éprouvette est constituée d'un cylindre central ayant subi le protocole de traitement de surface adéquat. Une couronne de diamètre extérieur de 45 mm et une hauteur comprise entre 10,8 mm et 11,5 mm est coulée autour du cylindre central. Le cylindre central a un diamètre de 25 mm et une hauteur de 25 mm. Dans ces conditions, la surface encollée est comprise entre 848 mm<sup>2</sup> et 864 mm<sup>2</sup>.

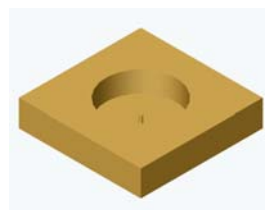
### **2.1.Réalisation des éprouvettes**

Une fois le traitement de surface réalisé sur le cylindre central, la surface de collage est délimitée grâce à du papier aluminium autoadhésif revêtu de PTFE-PolyTetraFluoroEthylène. Le but de cette étape minutieuse est de protéger la partie haute de l'éprouvette de tout contact avec l'adhésif afin de s'assurer que d'éventuelles bavures d'adhésif ne participeront pas à la liaison avec le substrat. Cette opération est illustrée sur le schéma de la figure 3-3.



**Figure 3-3: Cylindre central recouvert du papier adhésif**

Le cylindre est centré dans le moule en téflon grâce à une butée de 3mm de hauteur usinée dans le moule, comme le montre la figure 3-4. A l'aide d'une seringue, 18g d'adhésif sont coulés. Le protocole de polymérisation de l'adhésif Q3 6611, soit 1h00 à 70°C sous 4mbar de pression puis cuisson 2h00 à 120°C est appliqué.



**Figure 3-4: Moule pour les éprouvettes de test de déchaussement**

L'éprouvette facilement démoulée grâce aux propriétés anti adhésives du téflon est illustrée figure 3-5., et est donc prête à subir le protocole de test détaillé ci-après.



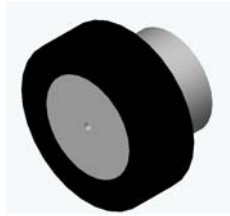


Figure 3-5: Epreuve pour le test couronne

## **2.2. Protocole de test**

Tous les tests sont réalisés à l'aide de la machine d'essais INSTRON (série 4204) pilotée par un ordinateur. La vitesse de sollicitation imposée est fixée à  $10\text{mm.min}^{-1}$  pour l'ensemble des essais. Le logiciel Série IX Instron permet d'obtenir les courbes force(kN)-déplacement(mm).

Une fois la rupture intervenue, la couronne d'adhésif est récupérée et débitée en morceaux. La hauteur de la partie de couronne, initialement contre le cylindre est mesurée cinq fois sur chaque morceau. La surface encollée est ainsi déterminée avec une grande précision.

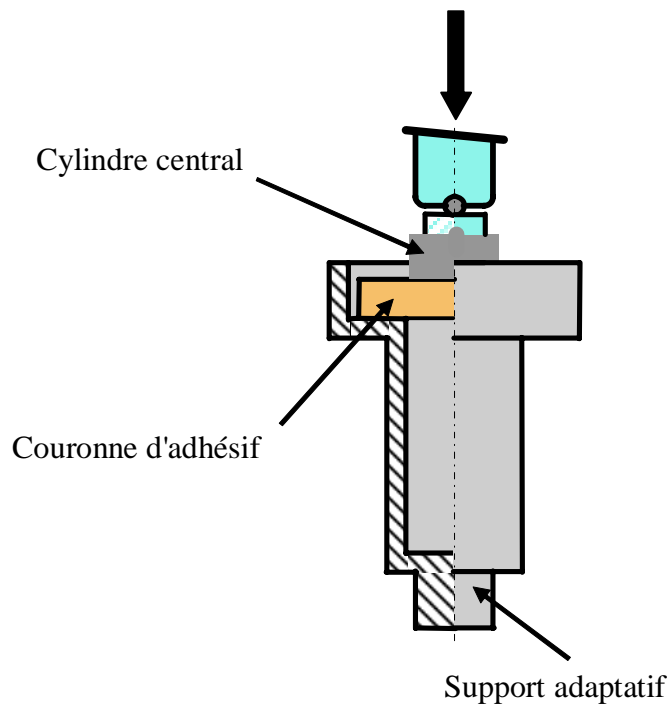


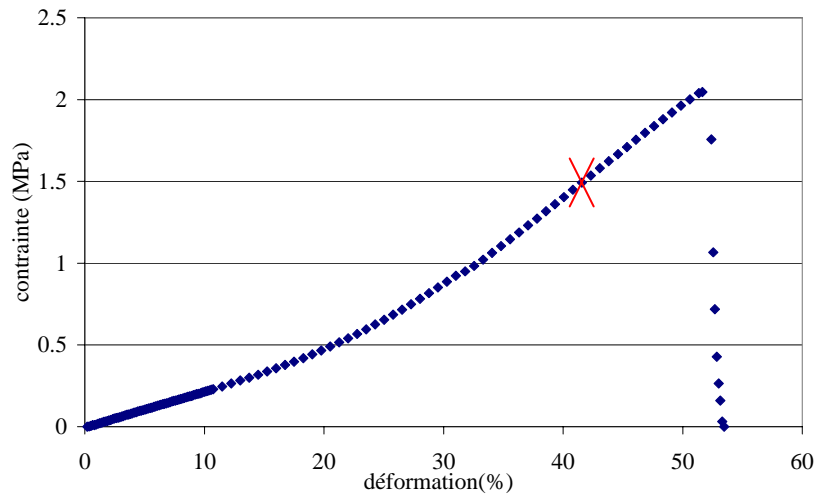
Figure 3-6: Représentation schématique du déroulement du test

## **2.3. Résultats caractéristiques obtenus**

Il est possible d'obtenir trois types de courbes de traction. Chaque type est détaillé dans le paragraphe suivant, et un type de courbe correspond à un type de rupture.

Type 1: la couronne est entièrement déchaussée:

Le profil caractéristique d'une telle courbe est représenté figure 3-7



**Figure 3-7: Courbe caractéristique obtenue après déchaussement total de l'éprouvette**

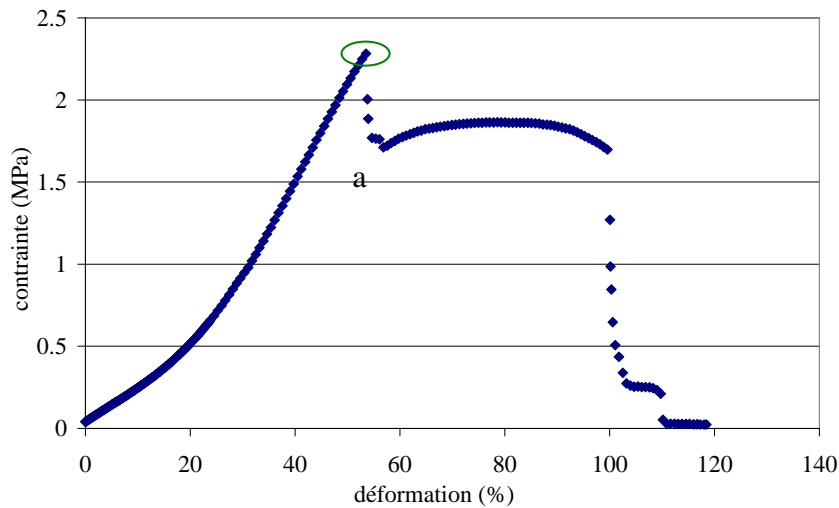
La rupture se fait en une étape. En effet, si l'expérience est arrêtée au point rouge, sur la figure 3-7, aucune fissure n'est amorcée. Si l'échantillon est chargé à nouveau la courbe présente la même forme quoique légèrement décalée vers les déformations plus importantes. Ce phénomène plus connu sous le nom "d'effet Mullins" est caractéristique des élastomères chargés. Ceci montre que cette partie de la courbe est due à la déformation de la couronne. Puis la fissure s'amorce et la rupture intervient. Le faciès de rupture alors obtenu est représenté figure 3-8



**Figure 3-8: Faciès de rupture après déchaussement total**

Type 2: Rupture majoritairement interfaciale

Dans ce cas, la courbe caractéristique obtenue est représentée figure 3-9



**Figure 3-9: Courbe caractéristique obtenue lors d'une rupture mixte, majoritairement interfaciale**

La première zone de la courbe jusqu'à point a sur la figure 3-9 est commune avec le premier type de courbe. En revanche, si l'échantillon est déchargé au point représenté par le rond vert, une fissure interfaciale existe dans l'échantillon. L'arrêt de la fissure alors amorcée au point entouré sur la courbe est probablement lié à la zone de compression qui existe dans la couronne, comme détaillé dans le paragraphe suivant sur les simulations éléments finis.

Le reste de la courbe correspond à l'amorce de la fissure finale qui mènera à la rupture de l'échantillon. Le faciès de rupture peut être considéré comme mixte, comme le montre la figure 3-10. Mais dans la mesure où la donnée de sortie dans ce test est la contrainte nécessaire à l'amorce d'une fissure interfaciale, il est important de prendre la contrainte mesurée au point entouré sur la courbe.

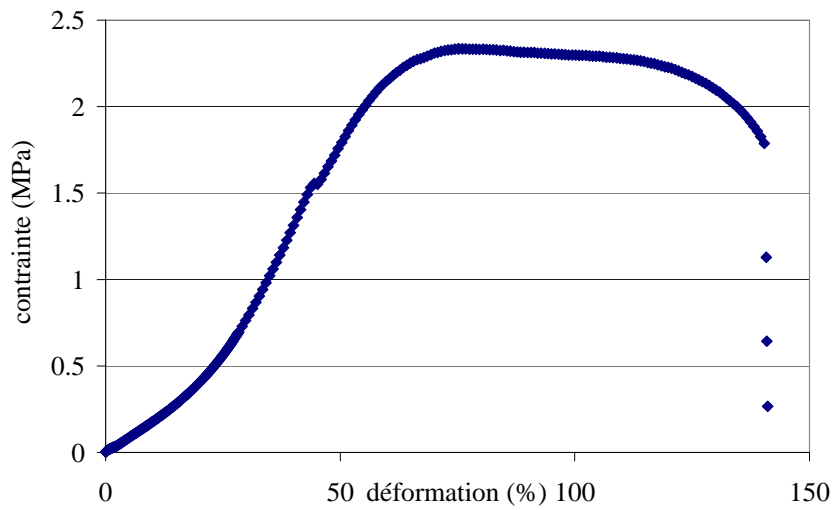


**Figure 3-10: Faciès de rupture obtenu lors d'une rupture interfaciale à 70%**

Dans ce type de rupture, il est très important de mesurer le taux de rupture interfaciale, c'est-à-dire la surface du cylindre après rupture présentant une rupture interfaciale.

Type 3: Rupture cohésive: la fissure est amorcée dans la couronne d'adhésif

Le profil caractéristique d'une telle courbe est représenté figure 3-11



**Figure 3-11: Courbe caractéristique obtenue lors d'une rupture cohésive dans l'adhésif**

Le faciès de rupture alors obtenu est représenté figure 3-12



**Figure 3-12: Faciès de rupture après rupture cohésive dans l'adhésif**

La forme asymptotique de la courbe est, comme indiqué précédemment, liée à la zone de compression présente dans la couronne d'adhésif.

### **3.ÉTUDE DU TEST COURONNE: APPLICABILITE A DES ADHESIFS FLEXIBLES**

Le test couronne, préalablement validé pour des adhésifs rigides tels que les époxy, permet-il d'obtenir des ruptures interfaciales avec des adhésifs souples, et donc de mesurer l'adhérence? Afin de répondre à cette question, la méthode employée implique de multiplier les essais en changeant le matériau constitutif du cylindre central. Parallèlement à ces essais, il faut vérifier que ce test permet d'obtenir des mesures d'adhérence sur les assemblages Ultem/adhésif Q3 6611 et Cuivre nickelé/adhésif Q3 6611 avant l'étude en vieillissement.

Donc outre des cylindres en Ultem 2300 et cuivre nickelé, nous avons utilisé des cylindres en Ultem 1000 et en alliage d'aluminium 2017.

Afin de localiser la zone probable d'amorçage des assemblages, une étude numérique par éléments finis a été réalisée à l'aide du logiciel Ansys v10.0. Tous les calculs éléments finis de cette étude ont été menés au sein du laboratoire PEARL (Power Electronic Associated Research Laboratories). Cette étude a permis de rendre compte de la répartition de contraintes dans la couronne d'adhésif et ainsi de mettre en évidence des zones de concentration de contraintes considérées comme des lieux probables d'amorçage. Attendu que l'objectif de ce test est d'étudier l'évolution des propriétés des interfaces en vieillissement, on comprend alors à quel point il est souhaitable d'obtenir des contraintes concentrées à l'interface. Les effets de la formulation hyperélastique utilisée pour représenter le comportement de l'adhésif sont étudiés. Pour l'étude éléments finis c'est l'Ultem 2300® qui a été choisi comme matériau constitutif du cylindre central. Rappelons que le but de l'étude éléments finis de ce chapitre concerne la déformation générale de la couronne et la répartition de contraintes qui en résulte. C'est pourquoi dans ce contexte, il n'est aucunement besoin de faire varier les paramètres matériau du cylindre, considéré par ailleurs comme indéformable.

#### **3.1.Comportement mécanique des élastomères**

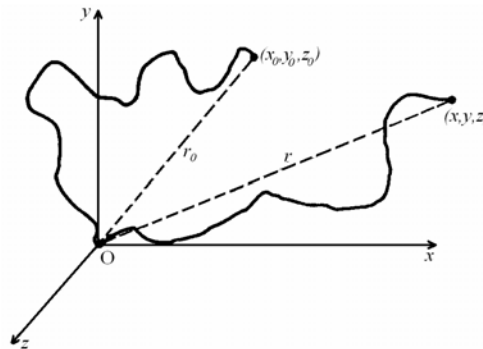
##### **3.1.1.Théorie statistique**

L'adhésif utilisé dans cette étude est l'adhésif silicone Q3 6611. Le caractère élastomérique de ces matériaux n'est plus à démontrer, et comme nous l'avons exposé dans l'introduction leur modélisation nécessite des lois particulières, permettant d'exprimer la densité d'énergie  $W$ .

La recherche d'une loi de comportement pour un caoutchouc passe d'abord par une évaluation de la variation d'entropie au cours de la sollicitation. Puis une loi sera trouvée et cette loi de comportement reliera  $W$  aux elongations dans les directions principales  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ , définies comme le rapport de la longueur à l'instant  $t$  de la déformation sur la longueur initiale dans la direction étudiée, 1 2 ou 3.

Le premier modèle de comportement hyperélastique est le modèle "statistique", proposé par Treloar en 1940 [Treloar, 1975]. Nous reproduisons dans les pages suivantes une partie de la présentation de Treloar.

Il est défini d'abord par une étude statistique. On considère un élastomère non-chargé, vulcanisé, supposé hyperélastique et isotrope. Son élasticité dépend des chaînes internes, une chaîne interne étant une chaîne linéaire de monomères comprise entre deux liens physiques, ponts de réticulation ou ramifications du réseau polymérique. Les chaînes sont supposées idéales. Elles peuvent donc supporter des allongements infinis. Les bouts de chaînes, ou chaînes pendantes, participent à la viscosité du matériau. On néglige les chaînes pendantes et l'on suppose que chaque noeud physique du réseau suit linéairement la déformation globale (hypothèse de déplacement affine du réseau). On considère que la distribution des chaînes suit une loi de probabilité de type gaussien. L'hypothèse de déplacement affine permet de considérer que pour chaque chaîne, il y a une extrémité fixe à l'origine et une extrémité qui se déplace de façon affine avec la déformation et se trouve à la position actuelle  $(x, y, z)$ , alors qu'initialement cette extrémité était à la position initiale de  $(x_0, y_0, z_0)$ , comme le montre la figure 3-13:



**Figure 3-13: Déformation affine d'une chaîne**

Où  $r$  est le rayon quadratique moyen.

Il est alors possible de montrer que l'entropie initiale de la chaîne  $s_0$ , s'écrit:

$$s_0 = c - kb^2(x_0^2 + y_0^2 + z_0^2) \quad (3-1)$$

Où  $c$  est une constante et  $b^2$  une grandeur caractéristique d'une fonction de distribution gaussienne

La même chaîne dans l'état déformé a une entropie  $s$  qui s'écrit

$$s = c - kb^2(\lambda_1^2 x_0^2 + \lambda_2^2 y_0^2 + \lambda_3^2 z_0^2) \quad (3-2)$$

où  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  correspondent aux élongations dans les directions principales.

Ainsi, la variation d'entropie due à la déformation s'exprime

$$\Delta s = -kb^2[(\lambda_1^2 - 1)x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_0^2] \quad (3-3)$$

La variation totale d'entropie des  $N$  chaînes par unité de volume est obtenue par sommation de 1 à  $N$  de l'équation 3-2). Après simplifications, il est possible d'écrire

$$\Delta S = -\frac{1}{2}Nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (3-4)$$

Il est alors possible d'exprimer l'énergie de déformation, ou encore l'énergie libre d'Helmholtz simplement, car  $W = \Delta F = -T\Delta S$  (1), d'où

$$W = \frac{1}{2}NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (3-5)$$

Les mécaniciens reconnaîtront le premier invariant du tenseur de Cauchy Green  $I_1$ , et écriront alors

$$W = \frac{1}{2}NkT(I_1 - 3) \quad (3-6)$$

Par la suite, on notera  $G = NkT$  où  $G$  est le module en cisaillement de l'élastomère considéré. L'utilisation de l'analyse des tenseurs et vecteurs est d'une grande importance dans le développement de la théorie qui décrit la déformation et le mouvement des milieux continus, et simplifie l'écriture de nombreuses expressions. Les définitions des trois invariants du tenseur de Cauchy  $I_1, I_2, I_3$  en fonction des élongations dans les directions principales sont exprimées comme suit:

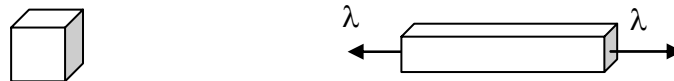
$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 \quad \text{soit pour un matériau incompressible } I_2 = \frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} + \frac{1}{\lambda_3^2} \\ I_3 &= \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \end{aligned}$$

Nous aurons l'occasion de retrouver ces invariants lors de l'exposé sur les formes que peut adopter  $W$ .

Le modèle 3-6, de même que toute autre expression de  $W$ , doit permettre de prévoir le comportement d'un vulcanisat de caoutchouc quelle que soit la sollicitation appliquée. Nous allons étudier deux cas particuliers, très communs dans l'étude des élastomères: la traction uniaxiale et le cisaillement "pur" que nous appellerons PS pour "Pure Shear".

#### a) Traction uniaxiale

Elle peut être schématisée de la manière suivante:



**Figure 3-14: Schématisation de la traction uniaxiale**

C'est-à-dire qu'une direction subit une élongation  $\lambda$ , alors que les deux autres sont réduites de manière à conserver le volume constant, soit

$$\lambda_1 = \lambda$$

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$$

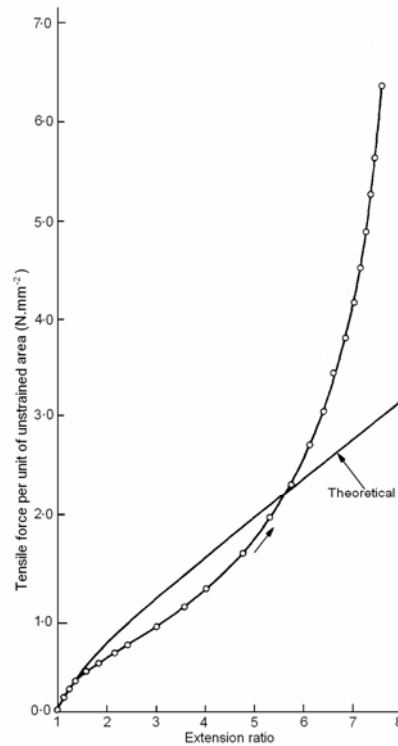
D'où

$$W = \frac{1}{2}G(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3) \quad (3-7)$$

Comme la seule force qui travaille, est la force de traction  $f$ ,  $dW=f dl$  ou

$$f = \frac{dW}{d\lambda} = G(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) \quad (3-8)$$

Reprenons alors la courbe obtenue en traction de la figure 3-15, et comparons ces résultats avec le modèle.



**Figure 3-15: Comparaison entre la modèle et la courbe expérimentale, d'après [Treloar, 1975]**

La déviation du modèle et de la courbe expérimentale est importante, surtout aux fortes déformations. Cette déviation a été longuement étudiée, et peut être expliquée en partie par la déformation finie des chaînes qui n'est pas prise en compte dans le modèle ci-dessus. Afin de minimiser l'écart entre le modèle et les résultats expérimentaux, un modèle semi empirique a été proposé, le modèle de Mooney

$$f = 2(\lambda - \frac{1}{\lambda^2})(C_1 + \frac{C_2}{\lambda}) \quad (3-9)$$

,

$$\text{Soit } W = C_1(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + C_2\left(\frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} + \frac{1}{\lambda_3^2} - 3\right) \quad (3-10)$$

Où  $C_1$  et  $C_2$  sont deux constantes déterminées expérimentalement.

#### b) Cisaillement pur (P.S)

Le cisaillement pur peut être schématisé de la manière suivante





**Figure 3-16: Représentation schématique du cisaillement pur**

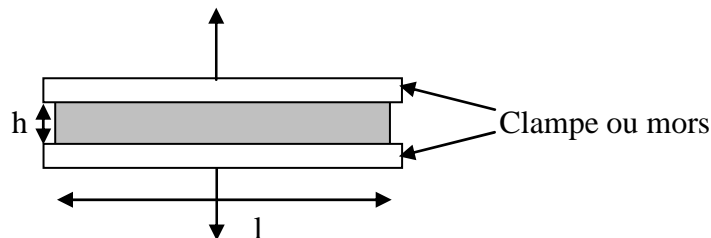
Ainsi, on peut écrire

$$\lambda_1 = \lambda$$

$$\lambda_2 = 1$$

$$\lambda_3 = 1/\lambda$$

En pratique pour un matériau incompressible, l'état de cisaillement pur peut être obtenu en serrant un film dont la longueur  $l$  est supérieure à la largeur  $h$  et en lui appliquant une force uniaxiale, comme schématisé figure 3-17

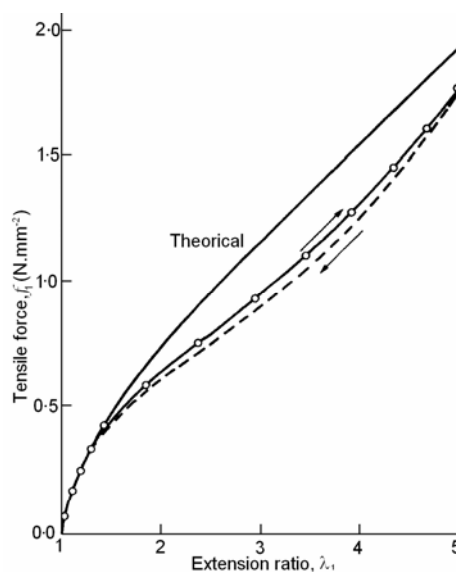


**Figure 3-17: Représentation schématique du test de cisaillement pur**

Treloar propose de choisir  $h=5\text{mm}$  et  $l=75\text{mm}$ . Du fait du serrage, les bords représentent une zone particulière, mais compte tenu des dimensions, ceci est tout à fait négligeable et on peut mesurer  $f_1(\lambda)$  et obtenir une courbe de résultats de cisaillement pur.

On montre à partir de (3-6) que  $f_1$ , la force par unité de surface dans l'état non déformé, s'écrit:

$$f_1 = C_1 \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^3} \right) \quad (3-11)$$



**Figure 3-18: Comparaison entre la théorie statistique et les données expérimentales pour un essai de cisaillement pur [Treloar, 1975]**

De nombreuses formes d'énergie de déformation ont été proposées dans la littérature.

Certaines se basent sur la théorie statistique, d'autres sont purement phénoménologiques. Nous ne présentons dans cette partie que les formulations polynomiales et d'Ogden. Elles figurent parmi les expressions des énergies de déformation les plus utilisées. Dans le premier cas (lois polynomiales), l'énergie de déformation dépend linéairement des paramètres de la loi de comportement, et celle-ci s'exprime en fonction des invariants  $I_1$  et  $I_2$ . Ces lois polynomiales permettent en général une bonne corrélation des résultats expérimentaux jusqu'à des taux de déformation modérés.

Pour les modèles qui s'expriment sous forme de lois puissance comme le modèle d'Ogden, les coefficients interviennent sous forme non linéaire (exposant).

### **3.1.2. Forme polynomiale**

Le modèle de Rivlin [Rivlin, 1948] généralisé, implanté dans la plupart des codes de calcul éléments finis, est donné par l'expression suivante:

$$W = \sum_{i+j=1}^n C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad (3-12)$$

Ce type de loi est généralement le plus utilisé. L'énergie de déformation est développée à un ordre proportionnel à la plage de déformation souhaitée (pour  $N=3$ , on a généralement une bonne corrélation avec les mesures expérimentales).

En pratique, la plupart des lois polynomiales utilisées correspondent à un cas particulier du développement de Rivlin. Par exemple, en ne gardant que le premier terme du développement, on obtient la loi statistique

$$W = C_{10} (I_1 - 3) \quad (3-13)$$

Le second cas particulier du développement de Rivlin correspond au modèle de Mooney Rivlin, très utilisé dans l'industrie des élastomères. On prend alors les 2 premiers termes du développement de Rivlin, ce qui permet d'écrire

$$W = C_{10} (I_1 - 3) + C_{01} (I_2 - 3)$$

Cette fois, on obtient une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux jusqu'à des taux de déformation de l'ordre de 150%. Par contre, dans le cas d'élastomères chargés en noir de carbone, son utilisation donne de moins bonnes corrélations.

Le modèle phénoménologique de Yeoh [Yeoh, 1990], s'applique à des élastomères chargés en noir de carbone, est issu de la constatation expérimentale que  $\frac{\partial W}{\partial I_2}$  est négligeable dans le cas de ces élastomères. Yeoh a alors fait l'hypothèse simplificatrice  $\frac{\partial W}{\partial I_2} = 0$ , et a proposé une énergie de déformation à 3 coefficients, où le second invariant n'apparaît pas. L'énergie de déformation proposée s'écrit alors

$$W = C_{10}(I_1 - 3) + C_{20}(I_1 - 3)^2 + C_{30}(I_1 - 3)^3 \quad (3-14)$$

### **3.1.3. Développement en fonction des élongations principales**

Ogden [Ogden, 1972] a proposé une énergie de déformation qui s'exprime en fonction des élongations principales:

$$W = \sum_{k=1}^N \frac{\mu_k}{\alpha_k} (\lambda_1^{\alpha_k} + \lambda_2^{\alpha_k} + \lambda_3^{\alpha_k} - 3) \quad (3-15)$$

où N désigne le nombre de termes de l'énergie de déformation, les  $\mu_k$  désignent des coefficients de cisaillement et les  $\alpha_k$  sont des constantes sans dimension. Par linéarisation, on obtient la relation suivante entre le coefficient de cisaillement linéaire  $\mu$  (pente à l'origine lors de l'essai de cisaillement) et les coefficients de l'énergie de déformation d'Ogden

$$2\mu = \sum_{k=1}^N \mu_k \alpha_k \quad \mu_k \alpha_k > 0 \quad (3-16)$$

En général il est possible d'obtenir une très bonne corrélation avec les résultats expérimentaux pour N=3. Le modèle d'Ogden donne le plus souvent une excellente corrélation avec les résultats expérimentaux, et ce jusqu'à des taux de déformation élevés.

## **3.2. Modélisation du comportement des matériaux constitutifs**

Deux matériaux constituent l'éprouvette:

- Le polymère technique appelé Ultem 2300®, auquel est associé un comportement purement élastique isotrope avec les paramètres suivants:  $E=2.10^9$  Pa et  $\nu=0,33$ .
- L'adhésif silicone Q3 6611 auquel est associé un comportement hyperélastique. En modélisation éléments finis, la condition d'hyperélasticité s'accompagne d'une hypothèse de quasi incompressibilité ( $\nu \neq 0,5$ ). Des essais de traction uniaxiale selon la norme ASTM D412 donne un module d'Young de  $5\text{MPa} \pm 0,3\text{MPa}$  pour l'adhésif Q3 6611.

Il existe un grand nombre de lois permettant de représenter un comportement hyperélastique. Dans la modélisation éléments finis qui va suivre, nous avons choisi d'étudier l'influence du choix d'une loi sur les résultats obtenus. Les lois choisies sont l'expression de Mooney Rivlin d'une part et une formulation de Ogden à deux termes d'autre part.

Par définition, une loi de comportement doit être représentative de tous les chargements mécaniques appliqués. Afin d'établir l'expression de la densité d'énergie de déformation la plus adaptée, il est nécessaire de construire une base de données expérimentale constituée d'essais uni et multiaxiaux. Dans le cas d'élastomères supposés incompressibles, les bases de données expérimentales sont généralement établies à partir d'essais de traction uniaxiale, de cisaillement simple ou pur et de traction biaxiale [Treloar, 1975]. Pour chaque type d'essai

retenu, on relève des courbes contrainte- déformation pour cinq échantillons. Pour chaque type de test, une courbe moyenne contrainte-déformation est calculée. Ensuite, un algorithme de minimisation au sens des moindres carrés est utilisé pour calculer les coefficients de différentes expressions des densités d'énergies de déformation préalablement sélectionnées à partir de la courbe moyenne. Ces coefficients sont calculés de manière à minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales de la base de données et la forme analytique prédite par les énergies de déformation choisies.

### **3.2.1. Modèle de Mooney Rivlin:**

Dans le modèle de Mooney Rivlin, le module de cisaillement peut alors être considéré comme une constante du matériau. En revanche, le module d'Young associé aux essais de traction est fonction de l'élongation.

Le modèle de Mooney Rivlin utilisé ici, est le modèle à deux termes qui s'écrit:

$$w = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) \quad (3-17)$$

Pour identifier les coefficients des divers modèles, des essais en traction simple, cisaillement pur ont été réalisés. Ces essais sont considérés comme des essais à déformation homogène et pure. Il est donc possible, comme nous l'avons montré avec la théorie statistique, d'exprimer à partir de l'expression de W, des relations contraintes déformation.

Les coefficients  $C_{01}$  et  $C_{10}$  du modèle sont déterminés à partir des courbes expérimentales moyennes contrainte- déformation. A partir des expressions théoriques des contraintes en fonction des élongations principales dérivées de l'équation 3-17, ces coefficients permettent de minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales mesurées et les valeurs théoriques de contraintes calculées à partir du modèle. Pour l'adhésif Q3 6611, ces coefficients valent

$$C_{10}=0,98\text{MPa}$$

$$C_{01}=-0,09\text{MPa}$$

### **3.2.2. Formulation de Ogden**

Yeoh a proposé une méthode simplifiée de détermination des coefficients  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  du modèle de Ogden. Cette méthode permet de fixer deux des quatre paramètres à déterminer en considérant des résultats généraux sur les élastomères.  $\alpha_1$  est déterminé après une étude bibliographique sur les utilisations célèbres du modèle. Ainsi l'application du modèle d'Ogden aux résultats de Treloar [Treloar, 1975] conduit à  $\alpha_1=1,3$ .

Comme l'adhésif Q3 6611 est chargé en noir de carbone, il semble approprié de fixer  $\alpha_2$  en accord avec les propriétés spécifiques de ces matériaux, soit en accord avec le modèle de Yeoh, détaillé dans l'équation 3-14. Quand cette expression est développée en fonction des

élongations principales, l'exposant le plus élevé est 6. Le second exposant du modèle de Ogden sera donc fixé à 6.

Puis un algorithme permet de calculer  $\mu_1$  et  $\mu_2$ . Les coefficients du modèle sélectionnés pour l'adhésif Q3 6611 sont alors

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= 1,3 & \alpha_2 &= 6 \\ \mu_1 &= 2,54 \text{ MPa} & \mu_2 &= 0,08 \text{ MPa}\end{aligned}$$

### 3.3. Modèle numérique par éléments finis.

#### 3.3.1. Description du modèle

L'éprouvette de test est modélisée en deux dimensions. En effet, en raison de l'axisymétrie de l'assemblage, nous avons modélisé une tranche transversale de l'éprouvette coupée dans le plan (Oxy). La géométrie d'éprouvette sélectionnée est résumée sur la figure 3-19:

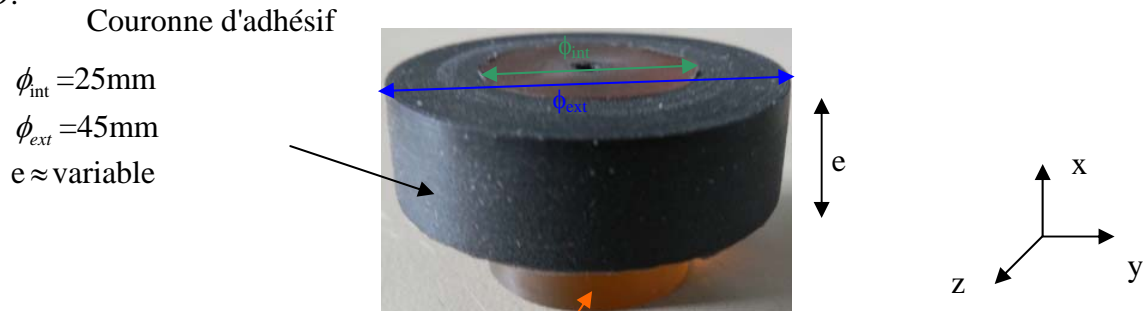


Figure 3-19: Epreuve de test couronne avec l'adhésif Q3 6611 et un cylindre central en Ultem 1000

La plupart des dimensions de l'éprouvette sont fixées. En effet, les diamètres intérieurs et extérieurs, notés respectivement  $\phi_{int}$  et  $\phi_{ext}$ , sont fixés à 25 et 45mm. Le diamètre et la hauteur du cylindre, notés  $\phi_{int}$  et  $h$ , valent 25mm chacun. La hauteur de couronne varie expérimentalement entre 10,8 et 11,5mm.

Etant donnée la configuration de mise en place de l'échantillon, le modèle présente des conditions aux limites spécifiques. En effet, le montage adaptatif représenté sur la figure 3-6 bloque le déplacement du bord inférieur de la couronne selon  $y$ , mais la couronne reste libre de glisser selon  $x$ , jusqu'à atteindre les bords latéraux du montage.

Pour les calculs, une force appartenant à la courbe expérimentale force-déplacement est appliquée sur le haut du cylindre central. Elle est fixée à 1kN.

Enfin compte tenu des fortes déformations de la couronne sous une telle charge, nous avons choisi d'imposer une condition de non pénétration de la surface supérieure de la couronne d'adhésif dans le cylindre central par le rajout d'éléments de contact.

L'élément utilisé est un élément plan à 4 nœuds et de deux degrés de liberté à chaque nœuds (translation selon x et y), appelé plane182. Cet élément présente l'avantage d'être compatible avec de nombreuses lois, en particulier avec un comportement élastique isotrope et un comportement hyperélastique tels que proposés par Mooney Rivlin ou Ogden. La solution est non linéaire et en raison du caractère hyperélastique de l'adhésif, elle implique de grandes déformations. Le maillage optimal devra donc tenir compte du risque de distorsion des éléments. Il doit permettre aux éléments les plus déformés de la solution calculée de respecter les critères de forme. Ainsi, dans le maillage sélectionné, les éléments sont plus hauts que larges.

Par ailleurs, les calculs non linéaires sont toujours plus longs, et dans un souci de gain de temps de calcul nous avons utilisé le nombre d'éléments minimum. Soit 100 éléments dans l'adhésif et 200 dans le cylindre.

Dans les problèmes étudiant les contacts entre deux surfaces, l'une d'entre elle est considérée comme la cible et l'autre comme la surface entrant en contact, avec la cible. Dans les problèmes concernant les interactions surface rigide/ surface solide, la surface cible est toujours la surface rigide. Donc dans le modèle, la cible dans le contact cylindre central/ couronne d'adhésif est le cylindre central, et dans la contact support/ couronne d'adhésif, la cible est le support, représenté figure 3-6. L'élément sélectionné pour représenter ces surfaces cibles est l'élément Targe169, spécifique aux problèmes de contact surface/surface. L'élément de contact sélectionné est Conta171. L'élément de contact se superpose aux éléments solides décrivant alors les frontières d'un objet déformable, potentiellement en contact avec la cible. Cible et éléments de contact sont couplés via un ensemble de constantes communes. La tolérance de pénétration de la partie mouvante du contact dans la partie rigide est fixée à  $10^{-3}$  mm.

L'ensemble des caractéristiques du modèle, de même que ses conditions aux limites sont rappelées figure 3-20. Le modèle est axisymétrique et interdit le déplacement dans la direction Oy de certains nœuds de la partie inférieure de la couronne d'adhésif. Une force est appliquée vers le bas sur le cylindre central dans la direction Oy.

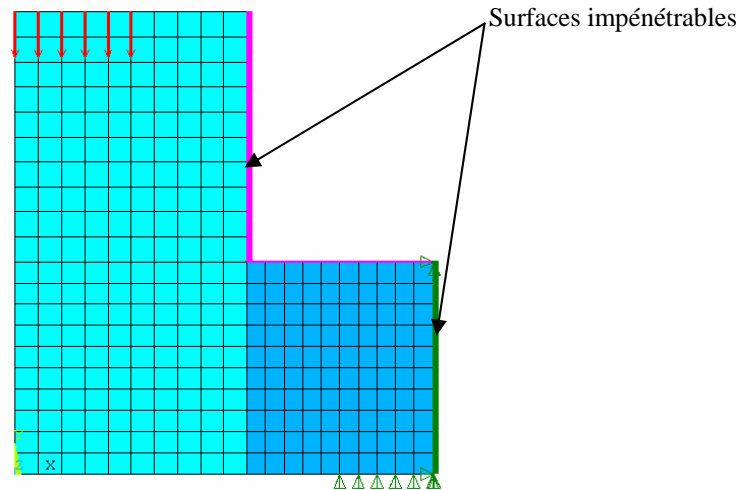


Figure 3-20: Représentation des éléments et des conditions aux limites

### 3.3.2. Influence de la formulation hyperélastique

Une partie de la courbe force déplacement expérimentale moyenne calculée sur cinq échantillons obtenue avec des cylindres en Ultem 2300 traités corona est représentée figure 3-21.

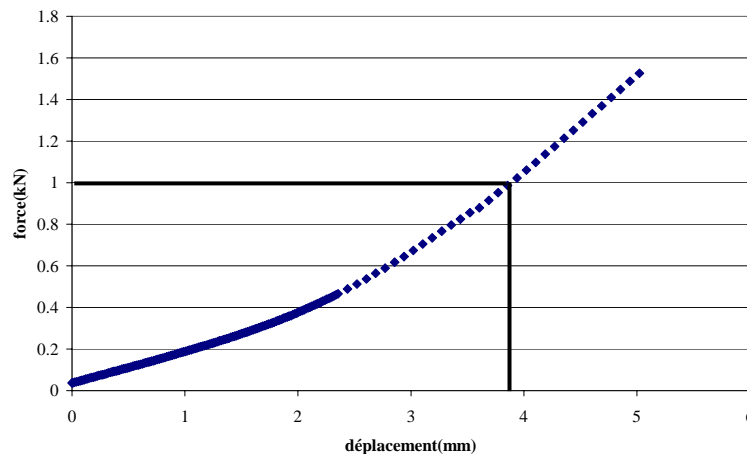


Figure 3-21: Partie de la courbe expérimentale force- déplacement permettant de valider le modèle

Pour une force appliquée de 1kN, le déplacement du cylindre central est  $3,93 \pm 0,10$ mm. Le critère choisi pour vérifier la concordance du modèle avec les résultats expérimentaux est le déplacement du cylindre. Le modèle sera considéré comme représentatif de la réalité si le déplacement du cylindre central calculé par le modèle ne diffère pas du déplacement mesuré de plus de 30%. Ce critère empirique est couramment accepté.

### a) Résultats obtenus avec la formulation de Mooney Rivlin

Dans cette partie, les paramètres fixés sont  $\nu=0,47$  et  $e=11,5\text{mm}$ .

Dans un premier temps, la loi choisie pour décrire le comportement de l'adhésif est une formulation de Mooney Rivlin à deux termes  $C_{10}$  et  $C_{01}$  avec  $C_{10}=0,98\text{ MPa}$  et  $C_{01}=-0,09\text{MPa}$ .

Les résultats obtenus montrent une excellente concordance du modèle avec les résultats expérimentaux. En effet; le déplacement du cylindre calculé est  $4,39\text{mm}$  comme l'indique la figure 3-22, soit un écart de 12%.

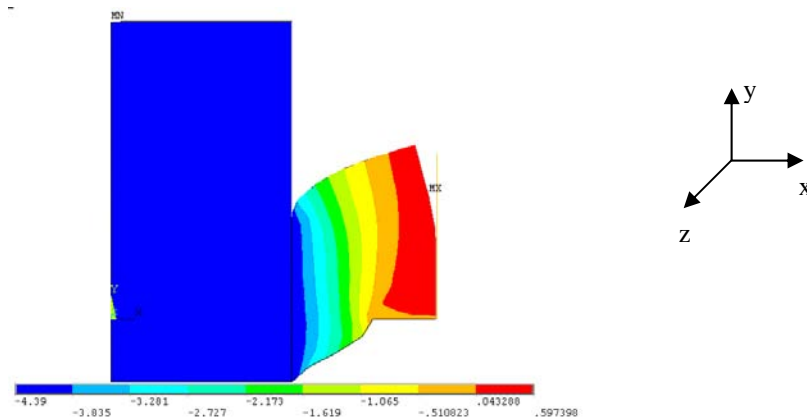


Figure 3-22: Déplacement en mm selon y avec une force appliquée de 1kN

Vu le système référentiel choisi, la contrainte  $\sigma_{xx}$  est perpendiculaire à l'interface; elle représente des efforts de pelage, si sa valeur est positive on parlera de contrainte d'ouverture. La contrainte  $\sigma_{yy}$  correspond à une contrainte de traction si elle est positive et de compression si elle est négative. Quant à la contrainte  $\sigma_{xy}$ , parallèle à l'interface elle représente une contrainte de cisaillement, et en tant que telle ne peut être que positive ou nulle.

L'étude des mouvements met en évidence une rotation de section de la couronne, comme illustré sur la représentation des vecteurs de déplacement, représentés figure 3-23

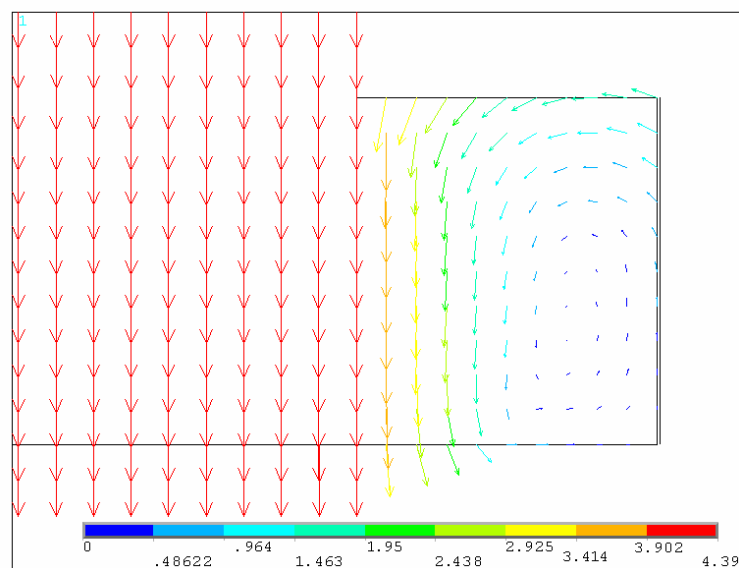


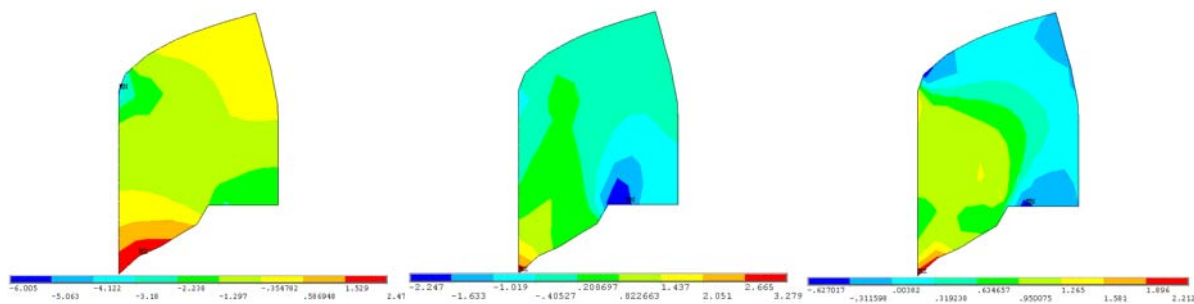
Figure 3-23: Vecteurs déplacement au sein de l'éprouvette du test couronne.



D'après la figure 3-23, les déplacements les plus importants sont situés dans le substrat cylindrique. Cette configuration est attendue car lors du test, on pousse sur le cylindre en bloquant la couronne d'adhésif.

Les vecteurs montrent qu'il y a ouverture de l'interface substrat/couronne d'adhésif près du bord libre inférieur accompagnant le déplacement du substrat vers le bas selon l'axe Oy car les vecteurs déplacements forment un angle avec l'axe Oy.

Cette rotation a pour conséquence l'existence d'une zone dans laquelle toutes les contraintes sont concentrées. En effet, à la fois les contraintes de pelage  $\sigma_{yy}$ , de traction  $\sigma_{xx}$ , et de cisaillement  $\sigma_{xy}$  montrent un maximum près de l'interface dans la partie inférieure de la couronne dans la zone interfaciale. La valeur la plus élevée est celle de  $\sigma_{yy}$ , puis à un degré moindre celle de  $\sigma_{xx}$ , et  $\sigma_{xy}$  qui présentent des valeurs quasi-identiques. Les contraintes sont toutes élevées et positives au niveau du bord libre inférieur et elles diminuent quand on remonte le long de la zone interfaciale vers le bord libre supérieur de l'éprouvette



**Figure 3-24: Répartition des contraintes en MPa  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{xy}$  dans la couronne d'adhésif**

L'autre conséquence de ce mouvement de rotation est mis en évidence sur la figure 3-24. Il existe une zone en compression dans la partie supérieure de la couronne. Ces contraintes en valeur sont très intenses. Cette zone si elle trop importante peut entraîner un arrêt voire une déviation de la fissure vers une propagation cohésive. Dans ce cas, la rupture ne sera pas 100% interfaciale.

#### b) Résultats obtenus avec la formulation de Ogden

La loi hyperélastique utilisée pour décrire le comportement de l'adhésif est une formulation de Ogden dont on rappelle les paramètres

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= 1,3 & \alpha_2 &= 6 \\ \mu_1 &= 2,54 \text{ MPa} & \mu_2 &= 0,08 \text{ MPa}\end{aligned}$$

Après calculs, le déplacement du cylindre sous une force appliquée de 1kN est 4,37mm, soit un écart entre les valeurs expérimentales et calculées de 11%. A nouveau la corrélation est excellente, et les résultats sont très proches de ceux obtenus avec la formulation de

Mooney Rivlin. Les répartitions de contraintes sont identiques entre les deux modèles. A nouveau une zone de compression apparaît dans la partie supérieure de la couronne et toutes les contraintes étudiées montrent un maximum à l'interface, dans la partie inférieure de la couronne. A titre d'exemple, les contraintes en traction  $\sigma_{xx}$  et en cisaillement  $\sigma_{xy}$  sont présentées figure 3-25 et b.

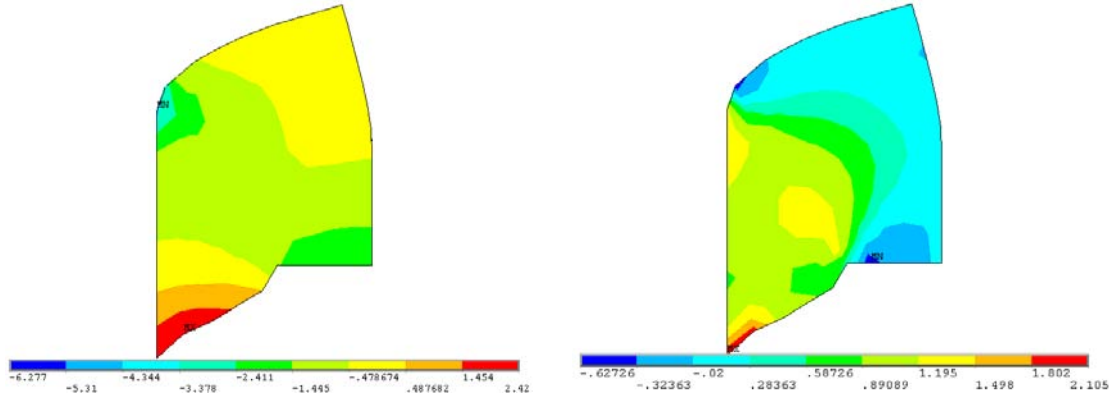


Figure 3-25: Contraintes en MPa  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{xy}$

A titre d'information et pour montrer l'importance que peut revêtir la zone en compression, une force de 1,5kN est appliquée. La partie supérieure de la couronne entre alors en contact avec le cylindre central. La figure 3-26 montre les réactions sur les éléments de contact

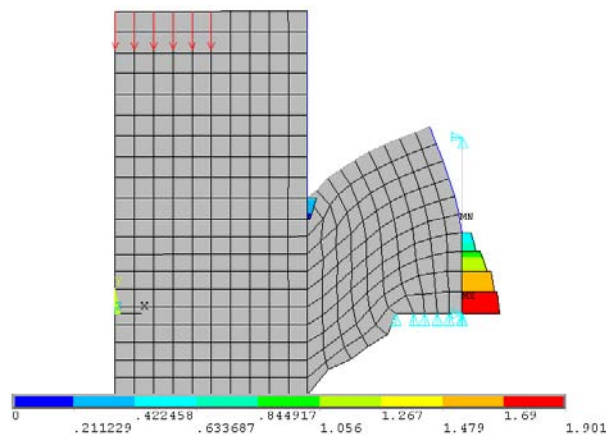


Figure 3-26: Mise en évidence de la zone compression par les forces de réaction sur les éléments de contact pour une force appliquée de 1,5kN

### 3.3.3. Conclusion

Aux vues des résultats précédents, la configuration choisie présente une répartition de contraintes de cisaillement et d'ouverture très proche de l'interface substrat/adhésif qui penche en faveur d'une rupture interfaciale. Cette étude a en outre permis de montrer que peu de paramètres influent sur cette conclusion. De plus il faut noter que ce test est facile de mise en œuvre. Une des questions est maintenant de s'intéresser à la capacité de ce test à

discriminer les traitements de surface et à évaluer l'impact de milieux de vieillissement sur l'assemblage couronne.

## **4.RESULTATS EXPERIMENTAUX AVANT VIEILLISSEMENT**

Le but de cette partie expérimentale est double. Dans un premier temps, l'ensemble de ces résultats vise à montrer que le test couronne mène à un très fort taux de ruptures interfaciales lorsqu'il est utilisé avec des adhésifs silicones. Dans un second temps, il s'agit de quantifier la sensibilité de ce test aux variations de propriétés de l'interface, afin d'étudier les modifications de l'interface substrat/ adhésif Q3 6611 en vieillissement. Pour ce faire, nous allons utiliser des cylindres en Ultem 2300 et cuivre nickelé aux propriétés de surfaces maîtrisées soit par usinage soit par un traitement de surface. Il sera alors possible de relier une éventuelle augmentation des propriétés d'adhésion (rugosité, énergie de surface) et une augmentation de la contrainte maximale mesurée à l'aide du test couronne, montrant alors la validité de cette géométrie dans des études d'adhérence.

### **4.1.Influence de la rugosité**

Il s'agit ici de travailler à énergie de surface constante et de faire varier la rugosité de surface du cylindre. Pour ce faire, lors de la mise en forme des cylindres nous avons choisi de marquer plus ou moins les stries d'usinage de manière à faire varier les paramètres Ra et Rt. Suite à l'usinage et par souci de garder l'énergie de surface constante, le traitement de surface est un dégraissage à l'éthanol au bain à ultrasons pendant 20min.

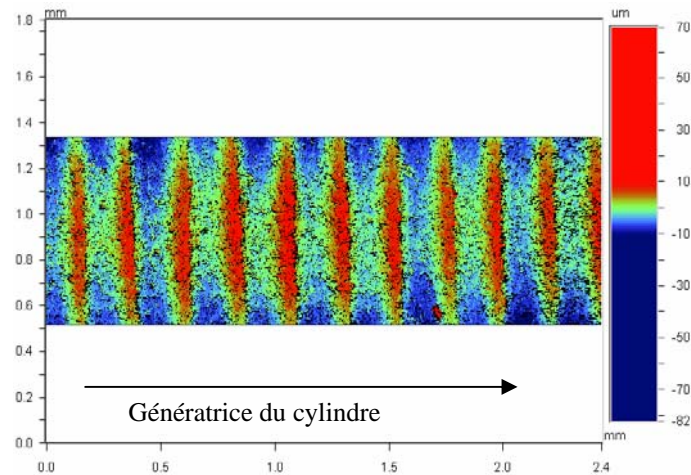
#### **4.1.1.Ultem 2300**

Les cylindres de 25mm de diamètre et de 25mm de hauteur ont été réalisés par la société Aplast (La Biolle, 73) à partir de semi-produits obtenus par moulage par compression puis usinés à la forme et à la dimension souhaitée.

Des mesures d'énergie de surface sur l'Ultem 2300 (poly ether imide chargé de noir de carbone et de fibres de verre) simplement dégraissé, mettent en évidence un matériau présentant une énergie de surface faible. La méthode d'Owens et Wendt donne  $\gamma_s^D = 43,3 \pm 0,3 \text{ J.m}^{-2}$  et  $\gamma_s^{ND} = 0,3 \pm 0,3 \text{ J.m}^{-2}$ . Ces valeurs ne sont pas surprenantes. Rappelons qu'un polyéthylène (PE) brut a une énergie de surface  $\gamma_s = 35,7 \text{ J.m}^{-2}$ , dont une composante polaire nulle [Wu, 1982] et un polypropylène brut  $\gamma_s = 30,0 \text{ J.m}^{-2}$ , dont une composante polaire nulle.

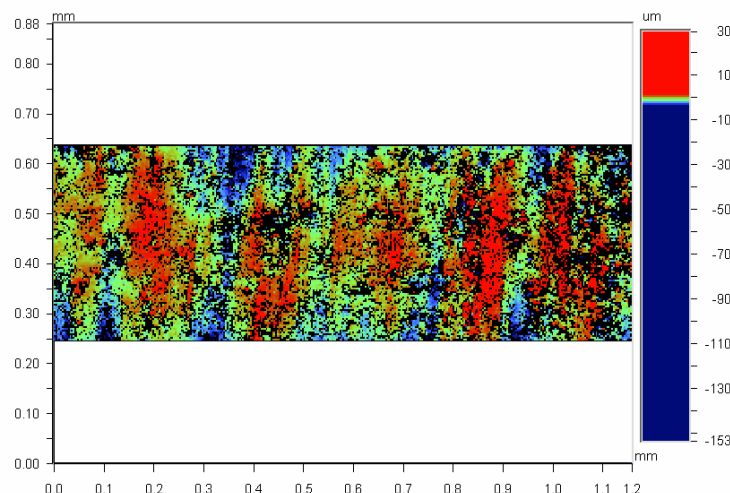
Les surfaces des cylindres à assembler vont donc présenter deux topographies différentes. Lors de la mise à la forme et au diamètre souhaités, la vitesse d'avance de l'outil peut varier et les stries d'usinage vont être plus ou moins espacées et profondes donnant alors aux surfaces des morphologies différentes.

Une étude de la topographie des surfaces obtenues avec une vitesse d'avance élevée a été réalisée par profilométrie optique (WYKO) et montre comme attendu que le relief principal est constitué de stries régulièrement espacées marquées comme l'indique la figure 3-27. La rugosité des échantillons d'Ultem 2300 dégraissés a une amplitude moyenne de  $Ra=3,91 \pm 0,13\mu m$  et un  $Rt=182,90 \pm 30,94\mu m$ . Ces résultats sont la moyenne de l'ensemble des mesures réalisées sur cinq échantillons.



**Figure 3-27: Morphologie de la surface d'un cylindre d'Ultem 2300 avec stries marquées**

Pour les cylindres d'aspect plus lisse, les résultats montrent une différence notable entre les paramètres des deux surfaces. Ainsi, on mesure  $Ra=1,10 \pm 0,10\mu m$  et  $Rt=158,31 \pm 13,47nm$ . La figure 3-28 montre en outre qu'une surface ainsi préparée présente des stries peu marquées:



**Figure 3-28: Morphologie de la surface d'un cylindre d'Ultem 2300 avec des stries faiblement marquées**

Une telle augmentation de la rugosité de surface conduit-elle à une augmentation de la contrainte maximale mesurée avec le test couronne ? D'après la théorie de l'ancrage mécanique, la réponse est oui. En effet, lorsqu'on dépose sur une surface rugueuse un adhésif liquide, celui-ci pénètre dans les pores et les aspérités augmentant ainsi la surface du collage et, après durcissement, l'adhésif reste ancré dans les cavités. Les pores et les aspérités

représentent donc un terrain où l'adhésif peut s'accrocher par un effet de clé mécanique. Il est alors possible de supposer que plus la rugosité sera élevée, meilleure sera l'adhésion.

Pour vérifier l'influence de la rugosité du substrat sur les propriétés d'adhérence, nous avons réalisé cinq échantillons à partir des deux types de cylindres puis testé l'ensemble des échantillons à  $10\text{mm.min}^{-1}$ , selon le protocole exposé au paragraphe 3-3-2. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3-1, et pour plus de clarté nous y rappelons les caractéristiques principales des deux surfaces utilisées.

Test couronne: contrainte maximale (MPa)		Ra ( $\mu\text{m}$ )	Energie de surface	
			Composante polaire ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	Composante apolaire ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )
1,89MPa $\pm$ 0,09	interfaciale à 80%	1,10 $\pm$ 0,10	0,3	43,3
2,05MPa $\pm$ 0,13		3,91 $\pm$ 0,13		

**Tableau 3-1: Récapitulatif des résultats obtenus avec des cylindres en Ultem 2300 de rugosités différentes**

La première remarque aux vues des résultats présentés dans le tableau 3-1, est l'excellente reproductibilité de la contrainte maximale mesurée. En effet, les incertitudes sont très faibles. C'est pourquoi, il est possible d'affirmer que la différence de contrainte mesurée est bien significative d'une augmentation des propriétés d'adhésion des surfaces à assembler par une augmentation de l'ancrage. Par ailleurs, le haut taux de rupture interfaciale indique qu'une fissure a été initiée le long de l'interface lors du test. Ce résultat expérimental est en accord avec la simulation éléments finis qui met en évidence une concentration de contrainte favorable à un amorçage de fissure à l'interface.

Dès lors, le test couronne permet de mesurer l'adhérence de l'adhésif Q3 6611 sur des substrats d'Ultem de différentes rugosités.

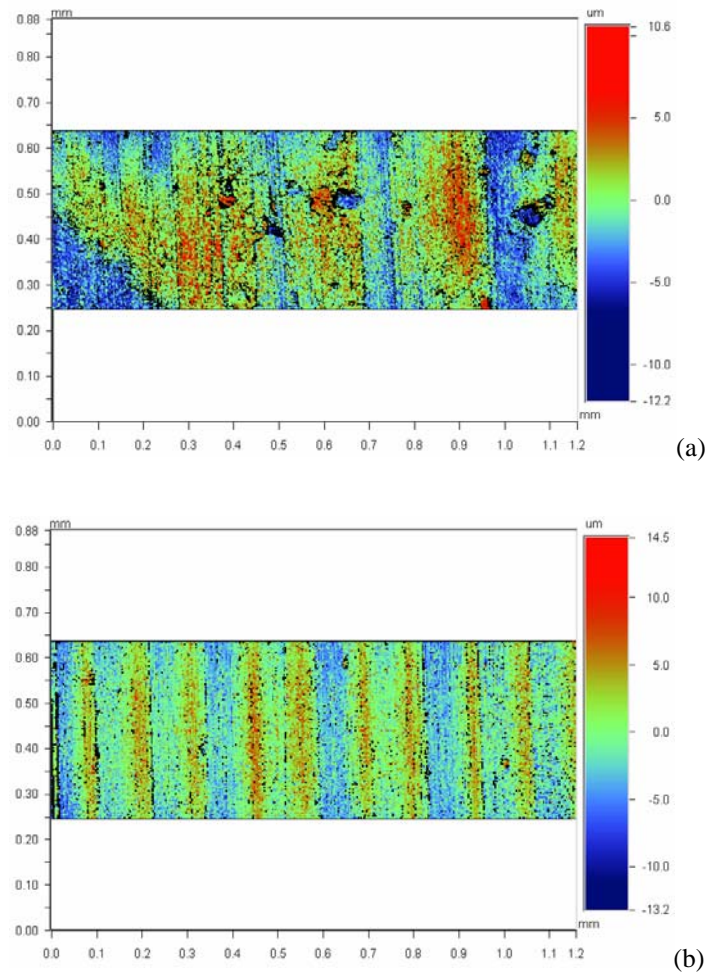
#### **4.1.2. Cuivre nickelé**

Les dépôts chimiques de nickel ne semblent pas profitables à une opération de collage. En effet, des mesures d'énergie de surface en mouillabilité par la méthode de Fowkes donnent les résultats suivants:  $\gamma_S^D = 39,3 \pm 0,3 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $I_{SEAU}^{ND} = 23,3 \pm 0,3 \text{ mJ.m}^{-2}$ , valeurs très faibles en particulier comparées aux valeurs obtenues pour d'autres métaux. Pour mémoire, la valeur du terme polaire obtenu pour l'aluminium 2017A dégraissé est  $I_{SEAU}^{ND} = 62,3 \pm 0,3 \text{ mJ.m}^{-2}$ .

Comme nous l'avons précédemment montré sur des cylindres d'Ultem 2300, la rugosité varie en fonction de la vitesse d'usinage utilisée. Nous allons donc appliquer le même protocole pour des cylindres en cuivre avant nickelage.

Les mesures topographiques réalisées sur des cylindres ayant subi un usinage à vitesse d'avance lente aboutissent à  $Ra = 1,60 \pm 0,22 \mu\text{m}$  et  $Rt = 25,31 \pm 1,43 \mu\text{m}$ . Alors qu'après un usinage plus "rapide", l'augmentation de rugosité est indéniable avec  $Ra = 2,70 \pm 0,14 \mu\text{m}$  et

$R_t=32,44 \pm 0,50\mu\text{m}$ . De plus, les images obtenues montrent que ce traitement laisse apparaître les stries d'usinage plus ou moins marquées du cylindre de cuivre suivant la vitesse d'usinage.



**Figure 3-29: Morphologies des deux surfaces étudiées (a) usinage lent (b) usinage rapide**

Ces cylindres ont permis ensuite d'obtenir des éprouvettes de test couronne. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3-2.

Test couronne: contrainte maximale (MPa)		Ra ( $\mu\text{m}$ )	Energie de surface	
			Composante $I_{SEAU}^{ND}$ ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	Composante apolaire ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )
1,82MPa $\pm$ 0,04	interfaciale à 80%	1,60 $\pm$ 0,22	23,3 $\text{mJ.m}^{-2}$	39,3 $\text{mJ.m}^{-2}$
2,30MPa $\pm$ 0,32		2,70 $\pm$ 0,14		

**Tableau 3-2: Récapitulatif des résultats obtenus avec des cylindres en cuivre nickelé de rugosités différentes**

Une augmentation de la rugosité entraîne une augmentation de la contrainte maximale mesurée, comme attendu. Le haut taux de ruptures interfaciales est tout à fait remarquable.

Mais les substrats utilisés dans cette étude ont une faible énergie de surface. Que deviennent le taux de rupture interfaciale et la contrainte maximale, lorsqu'un traitement de surface adéquat est appliqué au cylindre ?

## **4.2. Influence du traitement de surface**

Pour cette partie, les traitements de surface sélectionnés devaient permettre d'augmenter l'énergie de surface des cylindres, sans en changer la morphologie. Les traitements de surface utilisés dans cette partie, sont le traitement corona pour l'Ultem 2300 et une immersion dans une solution d'acide nitrique pour les cylindres de cuivre nickelé. Dans une première partie, nous montrerons que les traitements de surface ne modifient pas la morphologie de surface puis dans un second temps, l'influence de l'énergie de surface sur la contrainte maximale à rupture mesurée avec le test couronne sera étudiée.

### **4.2.1. Ultem 2300**

Le traitement corona utilise la formation d'un champ de haute énergie électromagnétique près de points chargés pour ioniser, même sous pression atmosphérique, le gaz environnant. Ce traitement résulte en une oxydation superficielle de la surface, mise en évidence en XPS et par mouillabilité, comme détaillé dans le paragraphe 2.2.1

Le traitement corona choisi respecte le protocole suivant

- 1/ Dégraissage 20min dans un bac à ultra sons dans l'éthanol absolu
- 2/ Traitement corona tension, fréquence pendant 3min.
- 3/ Collage des éprouvettes ou mesures

L'Ultem 2300 sans traitement de surface présente une énergie de surface faible. Les mesures réalisées avec la méthode d'Owens et Wendt donnent  $\gamma_s^D = 43,3 \pm 0,3 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $\gamma_s^{ND} = 0,3 \pm 0,3 \text{ mJ.m}^{-2}$ .

Après la procédure de traitement corona, des mesures en mouillabilité indiquent de profondes modifications de la surface de l'Ultem. Ainsi, si le terme apolaire des surfaces considérées est peu modifié par le traitement ( $\gamma_s^D = 44,8 \pm 0,3 \text{ mJ.m}^{-2}$ ), le terme polaire quant à lui se trouve fortement augmenté. Les résultats obtenus avec la méthode de Owens et Wendt donnent une composante polaire  $\gamma_s^{ND} = 11,8 \pm 0,5 \text{ mJ.m}^{-2}$ .

D'après Kinloch [Kinloch, 1987], cette augmentation doit être reliée à la formation de groupements polaires en surface, créés par réaction chimique avec les espèces réactives formées par la décharge corona.

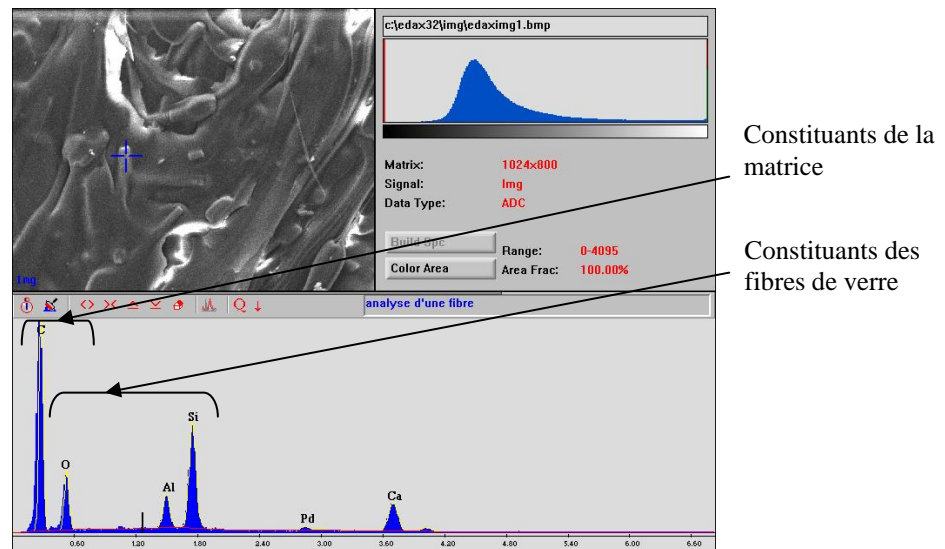
Les cylindres utilisés sont les cylindres considérés comme "lisses" dans la partie précédente.

Il s'agit maintenant de déterminer l'influence de ce traitement sur la morphologie de la surface. Des mesures en profilométrie optique ont été réalisées. Rappelons que sur des surfaces "lisses" les paramètres de surface sont les suivants:  $Ra = 1,10 \pm 0,10 \mu\text{m}$  et



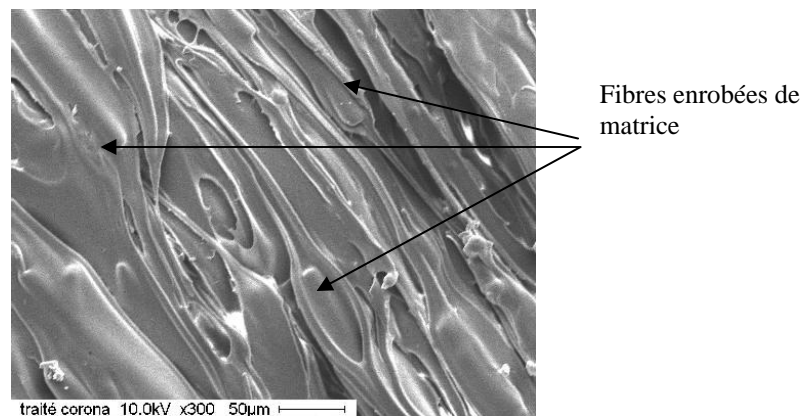
$R_t=158,31 \pm 13,47\mu\text{m}$ . Une des images obtenues en profilométrie optique a été présentée figure 3-28. De même, une fois le traitement réalisé, les paramètres sont  $R_a=1,14 \pm 0,22\mu\text{m}$  et  $R_t=182,87 \pm 14,30\mu\text{m}$ . Ces résultats indiquent que le traitement corona n'affecte pas la rugosité de surface. Il est néanmoins important de savoir si ce traitement permet de mettre à nu les fibres de verre, contenues dans l'Ultem 2300.

Des micrographies MEB montrent qu'avant traitement corona l'Ultem® 2300 est constitué d'une matrice polymère qui enrobe les fibres de verre débouchant à la surface, comme l'indique l'analyse EDX figure 3-30.



**Figure 3-30: Image de l'Ultem® 2300 non traité par MEB**

Une fois le traitement réalisé, les micrographies MEB montrent la même morphologie de la surface. En particulier, les fibres sont toujours enrobées de matrice polymère, comme le montre la figure 3-31.



**Figure 3-31: Image de l'Ultem® traité corona par la technique du MEB**

Tous ces résultats abondent dans le sens d'un traitement de surface capable d'augmenter l'énergie de surface mais ne changeant pas la morphologie de cette dernière.

Immédiatement après la procédure de traitement corona, cinq éprouvettes de test couronne ont été réalisées. Tous ces cylindres sont des cylindres lisses comme l'ont montré les mesures par profilométrie optique. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3-3:

Test couronne: contrainte maximale (MPa)		MEB	Mouillabilité	
			Composante polaire	Composante apolaire
Non traité: 1,89MPa ± 0,09MPa	Ruptures interfaciales à 80%	Pas de modifications de la morphologie	0,3 mJ.m <sup>-2</sup>	43,3 mJ.m <sup>-2</sup>
Traité corona: 2,24MPa ± 0,06MPa			11,8 mJ.m <sup>-2</sup>	44,5 mJ.m <sup>-2</sup>

**Tableau 3-3: Comparaison des résultats obtenus avec le test couronne sur des cylindres "lisses" ayant subi différents traitements de surface**

En étudiant l'influence d'un traitement corona sur la surface de l'Ultem 2300, nous avons mis en évidence une forte augmentation de la composante polaire de l'énergie de la surface après traitement corona, sans pour autant noter de modifications de morphologie évidentes. Bien que ce soit une condition non suffisante, il est admis qu'une énergie de surface élevée conduit généralement à une meilleure adhésion.

Le tableau 3-3 permet de corréler l'ensemble des résultats obtenus à l'augmentation significative de l'adhérence, représentée dans le tableau 3-3 par la contrainte maximale. Ces premiers résultats montrent que le mode de sollicitation associé au test couronne est très efficace dans la mesure de l'adhérence. En effet, malgré la forte augmentation des propriétés d'adhésion de l'Ultem® et le haut niveau de contrainte atteint pour des adhésifs silicone, les ruptures observées sont 80% interfaciales. Etant donné que le traitement corona est le traitement de surface utilisé par Alstom Transport avant toute opération de collage, il sera intéressant d'étudier le vieillissement d'assemblages collés Ultem 2300 traité corona/Q36611.

#### **4.2.2. Cuivre nickelé**

Comme indiqué au paragraphe 2.1.3 du chapitre 2, un traitement de surface semble donc indispensable afin d'améliorer les propriétés d'adhésion du revêtement.

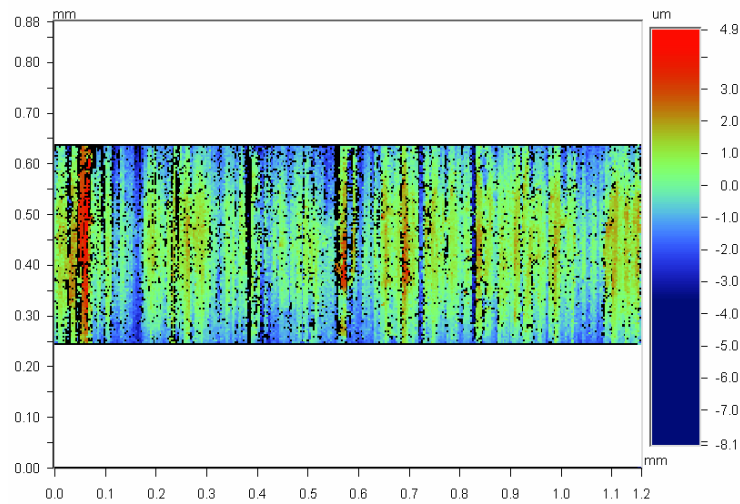
C'est pourquoi, nous avons choisi le protocole de traitement de surface suivant:

1/ Immersion des éprouvettes dans une solution d'acide nitrique diluée à 10% à température ambiante pendant 2min.

2/ Rinçage eau chaude puis froide.

3/ Séchage à l'air

Le traitement de surface à l'acide nitrique laisse entrevoir des résultats prometteurs. En effet, des mesures d'énergie de surface indiquent une augmentation du terme  $I_{SEAU}^{ND}$ , car après traitement  $I_{SEAU}^{ND}=50,0 \text{ mJ.m}^{-2}$ . Le terme dispersif semble subir une légère augmentation et  $\gamma_s^D=45,5 \text{ mJ.m}^{-2}$ , après traitement.



**Figure 3-32: Morphologie de surface d'un cylindre en cuivre nickelé après traitement acide nitrique**

Les cylindres utilisés dans ce paragraphe sont issus d'un lot différent de ceux utilisés dans le paragraphe visant à étudier l'influence de la rugosité sur l'adhérence d'assemblages cuivre nickelé dégraissé/ Q3 6611. C'est pourquoi, les mesures de rugosités ont à nouveau été réalisées sur un cylindre simplement dégraissé. Les résultats sont les suivants:  $R_a = 734,38 \pm 65,66 \text{ nm}$  et  $R_t = 158,28 \pm 13,27 \text{ nm}$ . La rugosité de ces cylindres est plus faible que celle des cylindres utilisés jusqu'à présent. Comme le montre la figure 3-32, le relief principal de la surface est un ensemble de stries faiblement marquées. A morphologies identiques, seuls les résultats obtenus après traitement sont présentés, figure 3-32.

Ce traitement devrait donc permettre d'améliorer les propriétés d'adhésion, qui se manifesteront par une augmentation de la contrainte maximale après traitement.

Test couronne: contrainte maximale (MPa)		Topographie	Mouillabilité	
			$I_{SEAU}^{ND}$	Composante apolaire
Dégraissage: $1,82 \text{ MPa} \pm 0,04 \text{ MPa}$	Ruptures interfaciales à 80%	Pas de modifications de la morphologie	23,3 $\text{mJ.m}^{-2}$	39,3 $\text{mJ.m}^{-2}$
Immersion acide nitrique: $2,16 \text{ MPa} \pm 0,12 \text{ MPa}$			50,0 $\text{mJ.m}^{-2}$	45,5 $\text{mJ.m}^{-2}$

**Tableau 3-4: Résultats obtenus pour des cylindres de cuivre nickelé ayant subis différents traitements de surface**

### 4.3. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons montré que le test couronne est un test simple, aussi bien pour la réalisation des échantillons que pour la procédure de test elle-même. Les résultats obtenus montrent que cette simplicité ne sacrifie pas à la précision des résultats puisque la reproductibilité est excellente quelle que soit la surface étudiée. Par ailleurs, ce test est sensible à toute modification de surface, aussi bien physique que chimique.

C'est pourquoi, le test couronne a été utilisé afin d'investiguer les propriétés d'assemblages cuivre nickelé/ Q3 6611 et Ultem/ Q3 6611 en immersion dans l'eau glycolée à

90°C. Cette température a été choisie légèrement supérieure à la température maximale d'utilisation dans le but d'accélérer les phénomènes mis en jeu.

## **5.RESULTATS EN VIEILLISSEMENT DANS L'EAU GLYCOLEE**

Dans le chapitre de synthèse bibliographique, les facteurs diminuant la durabilité des assemblages collés ont été détaillés. Ainsi, température et humidité forment une combinaison des plus agressives. L'affaiblissement d'interfaces est dû principalement à deux phénomènes la réduction des propriétés mécaniques des matériaux assemblés (adhésif ou substrat) d'une part et l'affaiblissement de l'interface adhésif substrat elle-même.

C'est pourquoi, dans une étude en durabilité il est indispensable de traiter ces deux aspects du vieillissement. Cette étude d'assemblages doit être précédée d'une étude des matériaux massiques en vieillissement, c'est l'objet de cette partie.

L'Ultem est un polymère amorphe vitreux. Il présente un caractère polaire du fait de la fonction imide et peut en conséquence être susceptible d'absorber de l'eau. L'interaction physique PEI ou Ultem 1000 avec l'eau a été étudiée de manière exhaustive par Merdas [Merdas, 2000]. Les principales conclusions de son étude ont été détaillées lors de la présentation de l'Ultem au paragraphe 1.1.1 du chapitre 2, et sont succinctement rappelées ici:

- Le phénomène de sorption d'eau dans l'Ultem présente un caractère pseudo-fickien dans la gamme de température 20-100°C
- Dans cette gamme de température, la concentration massique d'eau absorbée à saturation est indépendante de la température
- Le processus de sorption est réversible, donc toute réaction d'hydrolyse des fonctions imides est négligeable.

Ce comportement est-il conservé lors de l'immersion dans l'eau glycolée à 90°C? Rappelons que s'entend par eau glycolée le liquide caloporteur utilisé par Alstom Transport. Il est majoritairement constitué d'un mélange eau- éthylène glycol, d'où son nom. Les adjuvants dans ce liquide jouent-ils un rôle particulier? Y'a-t-il une différence de comportement entre l'Ultem 1000 et l'Ultem 2300?

### **5.1.Ultem 2300**

#### **5.1.1.Cinétique de sorption**

L'évolution de la masse a été menée pendant un mois à  $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . La figure 3-33 présente la courbe de sorption de l'Ultem 2300 lors de l'immersion de cinq échantillons ( qui sont en réalité des tranches débitées de cylindres pour le test couronne de 7mm d'épaisseur) dans l'eau glycolée à 90°C. La hauteur du point représente les incertitudes.

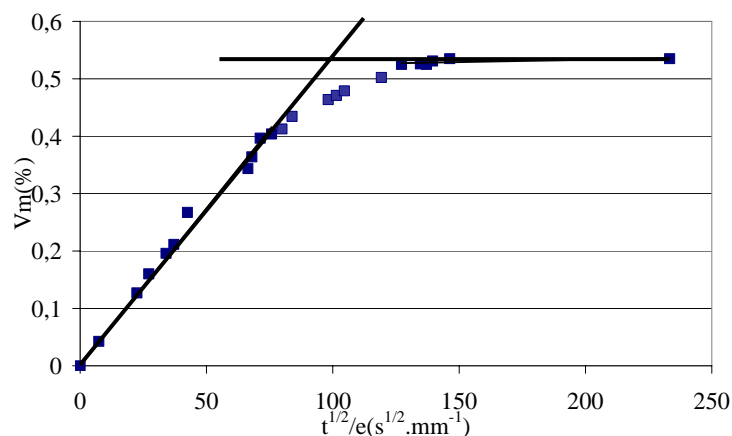


Figure 3-33: Courbe de sorption de l'eau glycolée à 90°C dans l'Ultem 2300

Rappelons que  $V_m = \frac{m(t) - m(0)}{m(0)} \times 100$  où  $m(t)$  et  $m(0)$  sont respectivement les masses

des échantillons à l'instant  $t$  et à l'instant initial.

Le processus de sorption d'eau dans l'Ultem 2300 semble avoir un comportement pseudo-fickien, les courbes obtenues étant en première approximation, linéaires en  $\sqrt{t}$  dans leur partie initiale.

On peut observer qu'au bout de 230h environ, la prise en masse reste stable, aux incertitudes près, est atteinte une valeur de  $0,53\% \pm 0,01\%$ , significatif de la saturation du matériau en eau glycolée. Cette valeur est faible, signe d'une bonne résistance vis-à-vis du milieu de vieillissement. De plus, l'existence d'un réel plateau à saturation montre qu'il n'apparaît pas de gonflement différentiel entre les fibres de verre et la matrice polyetherimide. Ce gonflement mènerait à terme à l'apparition de microvides entre les fibres et la matrice, caractérisé par une reprise d'humidité.

L'étude de la partie linéaire de la courbe, permet de calculer un coefficient de diffusion  $D = 1,18 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Afin de connaître les éventuelles interactions entre l'eau glycolée et l'Ultem®, l'analyse Infra Rouge est indispensable. Elle devrait indiquer si des phénomènes irréversibles apparaissent suite à la pénétration du liquide.

### 5.1.2. Spectrométrie infra-rouge

La figure 3-34 montre l'analyse infrarouge en universal-ATR de l'Ultem 2300 avant immersion et à saturation. Nous rappelons la formule développée de l'Ultem ci-dessous:

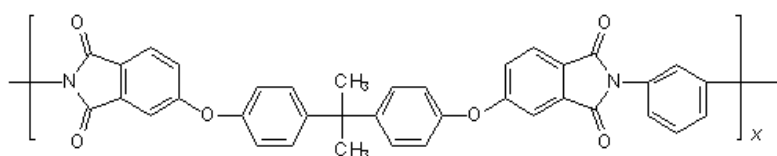


Figure 3-34: Formule du motif unité de l'Ultem®

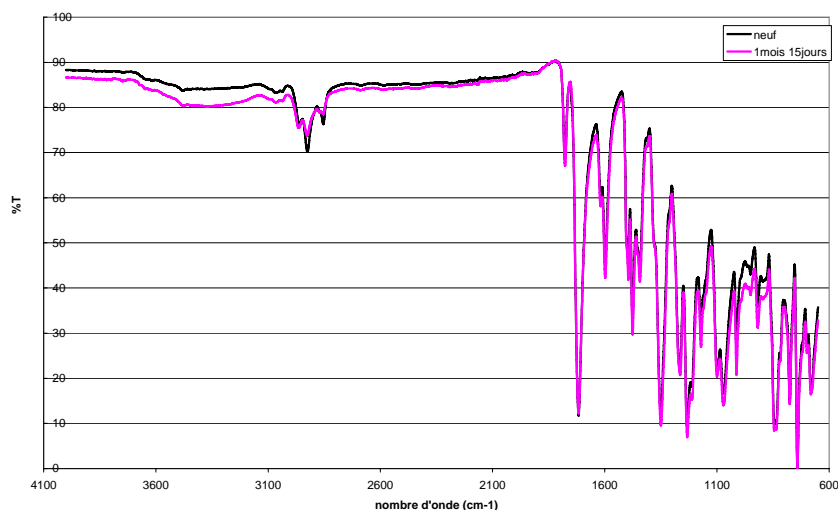


Figure 3-35: Spectre infrarouge de l'Ultem® 2300 avant immersion et avec immersion

Les bandes infrarouges caractéristiques du poly ether imide sont résumées dans le tableau 3-5:

Avec  $\nu$ , l'élongation et  $\delta$ , la déformation.

Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Attribution des bandes
3080	$\nu$ (=C-H) de l'aromatique
2968, 2920, 2850	$\nu$ (C-H) de -CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> , -CH-
1780	$\nu$ asymétrique (C=O) de l'imide
1720	$\nu$ symétrique (C=O) de l'imide
1620-1497	$\nu$ (C=C), 4 bandes dues aux harmoniques de l'aromatique
1478-1446	$\delta$ asymétrique (C-H) de -CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> , -CH-
1361	$\delta$ symétrique (C-H) de -CH <sub>3</sub>
1264, 1274	$\delta$ (C-N)
1175	$\nu$ asymétrique (C-N-C) et $\delta$ asymétrique (CH)
743	$\delta$ (C-H) de l'aromatique
620	$\delta$ (C=O)

Tableau 3-5: Principales bandes infrarouge caractéristiques de l'Ultem®

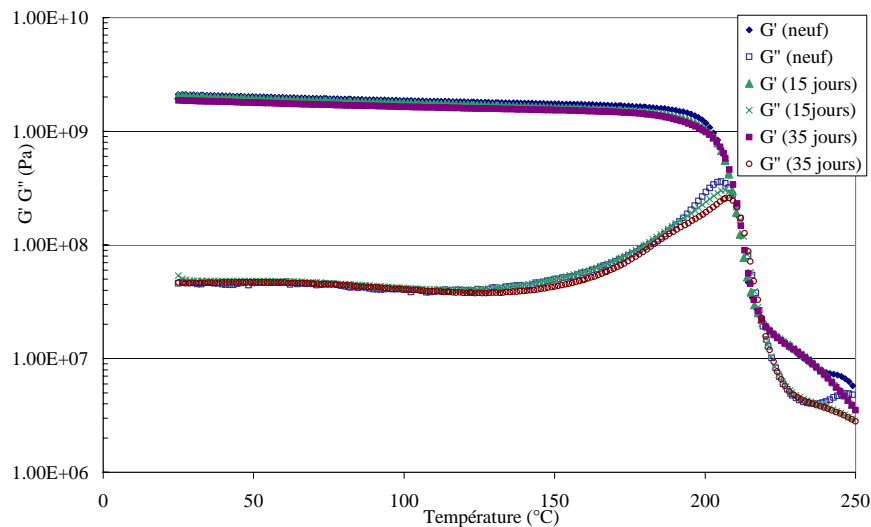
Les deux spectres obtenus sont identiques. Après vieillissement, aucune variation significative n'est observée.

Enfin, la calorimétrie différentielle à balayage et la rhéométrie devraient permettre de confirmer la faible influence de la diffusion d'eau glycolée au sein de l'Ultem 2300 sur ses propriétés.

### 5.1.3. Analyse thermique et thermomécanique

Pour chaque temps de vieillissement, cinq échantillons d'une masse de 20mg chacun subissent une rampe en température de 10°.min<sup>-1</sup> de 25°C à 250°C. Avant vieillissement, la température de transition vitreuse  $T_v$  est évaluée:  $T_v = 215 \pm 2^\circ\text{C}$ . Après 45 jours d'immersion dans l'eau glycolée à 90°C, cette même température est évaluée  $T_v = 213 \pm 3^\circ\text{C}$ . Donc, il n'apparaît pas de modifications mesurables de la température de transition vitreuse.

La figure 3-36 obtenue en torsion rectangulaire pour une déformation de 0,5% montre une comparaison des valeurs des modules  $G'$  et  $G''$  pour trois temps de vieillissement: 0, 15 et 35 jours de vieillissement:



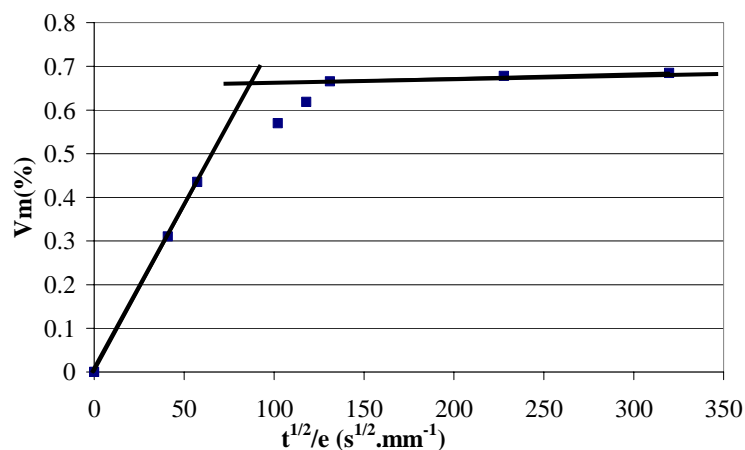
**Figure 3-36: Propriétés thermomécaniques comparées de l'Ultem 2300 en vieillissement dans l'eau glycolée**

La superposition des courbes obtenues au cours du vieillissement est bonne. Il apparaît une faible chute du module  $G'$  à l'état vitreux après vieillissement qui témoigne d'une légère plastification.

Tous ces résultats convergent vers une faible sensibilité de l'Ultem 2300 vis-à-vis de l'eau glycolée.

## 5.2. Ultem 1000

Les échantillons d'Ultem 1000 immergés dans des conditions similaires donnent la courbe de prise en masse représentée figure 3-37. Les barres d'incertitudes sont représentées par la hauteur des points.



**Figure 3-37: Courbe de sorption dans l'eau glycolée à 90°C de l'Ultem 1000**



Le processus de sorption d'eau dans l'Ultem 1000 semble avoir un comportement pseudo-fickien. La saturation intervient après 246h d'immersion. La concentration massique en eau glycolée absorbée vaut alors  $0,68\% \pm 0,03\%$ . Le coefficient de diffusion est calculé  $D=2,84.10^{-6} \text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ .

A nouveau, la température de transition vitreuse mesurée par DSC n'est pas affectée par cette immersion et sorption d'eau glycolée. En effet, avant immersion la valeur moyenne de  $T_v$  mesurée sur cinq échantillons vaut  $T_v=218 \pm 2^\circ\text{C}$ , et après 1 mois d'immersion  $T_v=217 \pm 2^\circ\text{C}$ .

En conclusion de cette première partie, l'inertie de l'Ultem vis-à-vis de l'eau glycolée semble s'imposer. Etudions maintenant le comportement de l'adhésif Q3 6611 massique, dans des conditions similaires.

Rappelons que l'adhésif Q3 6611 est un adhésif silicone. C'est une formulation commerciale qui réticule par une réaction d'hydrosilylation entre un silane multi fonctionnel et un vinyl siloxane. Il est renforcé par du noir de carbone et de la silice. Le cycle de vulcanisation a été préalablement optimisé au paragraphe 2.4.1 et le cycle retenu est un débullage à  $70^\circ\text{C}$  pendant 1h00 suivi par un maintien pendant 2h00 à  $120^\circ\text{C}$ .

### 5.3. Adhésif Q3 6611

#### 5.3.1. Cinétique de sorption

Cinq échantillons d'adhésif Q3 6611 ont été immergés dans de l'eau glycolée à  $90^\circ\text{C}$ . Un suivi de la masse de ces échantillons indique qu'après 1460 jours (4 ans environ) d'immersion, aucune variation notable n'est enregistrée. En effet, la variation de masse atteint  $0,52\% \pm 0,38\%$  comme le montre la figure 3-38:

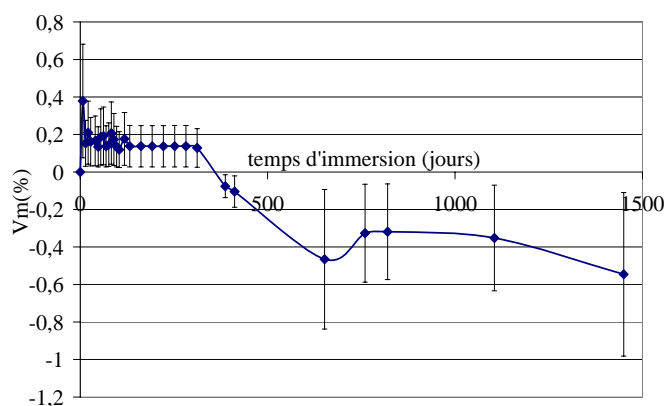


Figure 3-38: Courbe de sorption dans l'eau glycolée à  $90^\circ\text{C}$  de l'adhésif Q3 6611

Ces résultats indiquent clairement une forte inertie de l'adhésif vis-à-vis de son milieu de vieillissement.

Cette tendance doit être confirmée par une conservation des propriétés thermiques thermomécaniques de l'adhésif au cours du vieillissement.

### 5.3.2. Propriétés thermiques et thermomécaniques

Il a été rappelé dans le chapitre sur les protocoles expérimentaux que la relaxation  $\alpha$  est une relaxation du réseau polymère, signature mécanique associée à la température de transition vitreuse. La température de transition vitreuse du réseau silicone est attendue aux alentours de  $-120^{\circ}\text{C}$ .

Les silicones en général présentent un caractère semi-cristallin avec une température de fusion de  $-40^{\circ}\text{C}$ . La température de cristallisation est attendue vers  $-70^{\circ}\text{C}$ . Aux vues des contraintes de température liées aux produits Alstom Transport, une modification des températures caractéristiques de l'état semi cristallin aurait des conséquences désastreuses sur la durée de vie du produit. Il est alors pertinent d'étudier les variations de la température de fusion au cours du vieillissement. Les premiers résultats exposés dans ce paragraphe concernent une caractérisation complète des propriétés liées à ce caractère semi cristallin.

#### a) Caractérisation avant vieillissement

Une première étude a donc été réalisée en DSC, au cours de laquelle des rampes de  $2^{\circ}/\text{min}$  ont été imposées.

Un exemple de thermogramme obtenu sur l'adhésif Q3 6611 est donné en figure 3.39 ;

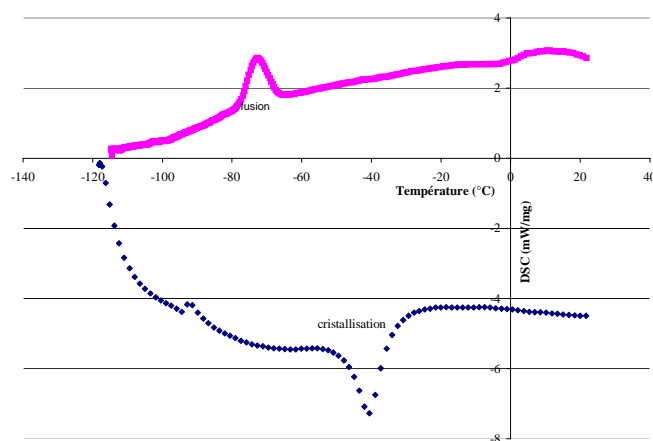


Figure 3-39: Thermogrammes de l'adhésif Q3 6611

La DSC met en évidence un pic de fusion lors de la mesure réalisée de  $-120^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$  et de cristallisation lors de la mesure réalisée de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $-120^{\circ}\text{C}$ . Cette expérience met en évidence l'existence d'une hystérésis entre fusion et cristallisation. Les valeurs numériques mesurées sont résumées dans le tableau 3-6:

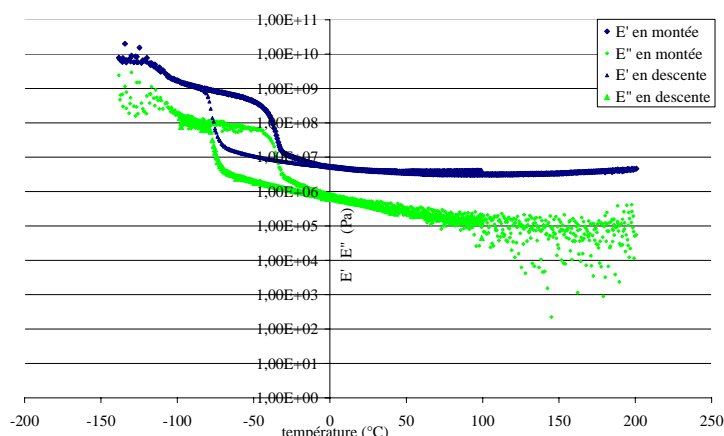
	fusion	cristallisation	enthalpie de cristallisation	enthalpie de fusion
Q3 6611	$-41 \pm 3^{\circ}\text{C}$	$-72^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$	$9 \pm 5 \text{ J.g}^{-1}$	$-17 \pm 5 \text{ J.g}^{-1}$

**Tableau 3-6: Identification de la cristallisation et de la fusion pour l'adhésif Q3 6611**

Afin de connaître la gamme de déformations correspondant à un comportement viscoélastique linéaire, (relation linéaire entre contrainte et déformation), les échantillons vieillis et non vieillis ont préalablement subi des balayages isothermes en déformation pour des températures variant de  $-140^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$  (gamme de températures appliquée pendant les manipulations). La valeur de 0,02% est choisie pour la gamme de température entre  $-140^{\circ}\text{C}$  et  $-100^{\circ}\text{C}$ , puis 0,5% entre  $-100^{\circ}\text{C}$  et  $-40^{\circ}\text{C}$  et enfin 1% jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$ .

La rampe de température appliquée est  $2^{\circ}.\text{min}^{-1}$  sous une vitesse angulaire  $\omega$  de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  sur des échantillons parallélépipédiques de dimensions  $20*6*0,7 \text{ mm}^3$ .

Lors de l'étude thermomécanique en traction sur le DMTA V, les courbes sont obtenues soit en imposant une vitesse de rampe négative (de  $200^{\circ}\text{C}$  à  $-140^{\circ}\text{C}$ ), pour voir la cristallisation, soit une vitesse de rampe positive (de  $-140^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$ ), pour voir la fusion.

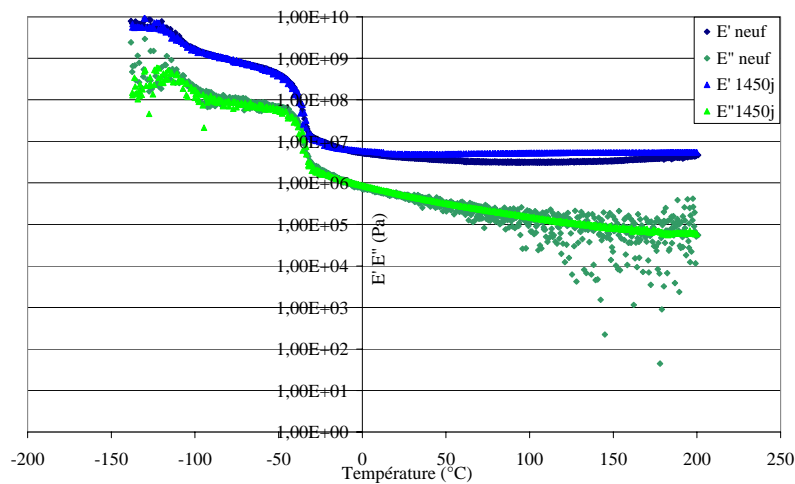


**Figure 3-40: Analyse thermomécanique comparée lors de rampes en températures positives et négatives**

Les températures de relaxation associées à la cristallisation et à la fusion sont clairement visibles en rhéologie comme le montre la figure 3.40. Les valeurs des températures des relaxations associées à ces phénomènes peuvent être considérées comme égales à celle obtenues lors de l'étude thermique. Ainsi, on obtient  $T = -75^{\circ}\text{C}$  pour la relaxation associée à la cristallisation et  $T = -37^{\circ}\text{C}$  pour la relaxation associée à la fusion.

#### b) Etude en vieillissement

Les mêmes conditions de mesure sont appliquées. La figure 3.41 montre une comparaison des courbes obtenues avant vieillissement et après 1450 jours de vieillissement:



**Figure 3-41: Analyse thermomécanique: comparaison entre un échantillon non vieilli et vieilli**

La superposition des courbes obtenue est exemplaire. Elle confirme la tendance mise en évidence par l'étude de sorption, c'est-à-dire une remarquable inertie vis-à-vis du milieu de vieillissement. Cette inertie est d'autant plus remarquable, car les propriétés physiques de l'adhésif sont conservées après presque 4 ans d'immersion.

### **5.3.3. Propriétés diélectriques.**

Compte tenu de la fonction électrique du convertisseur, il est bon de s'assurer que les propriétés diélectriques de l'adhésif sont elles aussi conservées lors de l'immersion d'éprouvettes dans l'eau glycolée à 90°C. La détermination de la rigidité diélectrique au cours du vieillissement a donc été entreprise au sein du laboratoire PEARL.

Des galettes d'adhésif Q3 6611 de 25mm de diamètre et de  $1\text{mm} \pm 0,1\text{mm}$  ont donc été fabriquées selon le protocole déterminé au paragraphe 4.1.4 du chapitre 2: 1h00 à 70°C sous 4mbar puis 2h00 à 120°C.

Les éprouvettes sont ensuite disposées dans un montage spécifiquement réalisé pour ces essais.

Il est constitué de deux électrodes en aluminium de diamètre 25mm. L'échantillon à tester est placé entre ces deux électrodes et l'ensemble est placé dans un liquide diélectrique: le FC72. En effet, compte tenu de l'importance des tensions appliquées, quand le test est réalisé dans l'air, l'arc électrique apparaît préférentiellement dans l'air et non dans l'échantillon.

Ces résultats confirment, s'il en était besoin, la stabilité de l'adhésif.

En effet, avant vieillissement, la rigidité diélectrique  $E$  est mesurée et vaut  $E=23,2 \pm 1,5\text{kV}.\text{mm}^{-1}$ .

Après une année d'immersion dans l'eau glycolée à 90°C, on trouve  $E=24,8 \pm 1,6\text{kV}.\text{mm}^{-1}$ .

## **6. VIEILLISSEMENT DES ASSEMBLAGES**

Dans cette partie consacrée au vieillissement dans l'eau glycolée à 90°C nous étudierons le vieillissement de l'adhésif silicone Q3 6611 et des Ultem 1000 et 2300. Au-delà de l'étude des systèmes Ultem 2300/ Q3 6611 et cuivre nickelé/ Q3 6611 dans l'eau glycolée, nous nous intéresserons à l'influence de différents paramètres sur la durabilité. L'influence des charges présentes dans l'Ultem 2300, sera mise en lumière par l'étude de l'évolution de l'adhérence d'assemblages Ultem 1000 traités corona/ Q36611 dans l'eau glycolée. De même, le suivi de durabilité d'assemblages collés cuivre nickelé/ Q3 6611 permettra d'étudier l'influence de traitements de surface sur la durabilité. Deux lots d'assemblages seront donc mis en vieillissement. Dans le premier, les cylindres auront subi un traitement acide nitrique et dans le second un simple dégraissage.

Les mécanismes qui affectent la résistance des joints collés en présence d'humidité ont été détaillés par Comyn [Comyn, 1983]. Il apparaît que l'eau peut pénétrer et affaiblir le joint par un ou plusieurs de ces mécanismes:

- diffusion au sein de l'adhésif
- transport le long de l'interface substrat/adhésif
- passage par capillarité à travers pores et fissures dans l'adhésif.
- diffusion par le substrat si celui-ci est perméable, c'est le cas par exemple avec les composites.

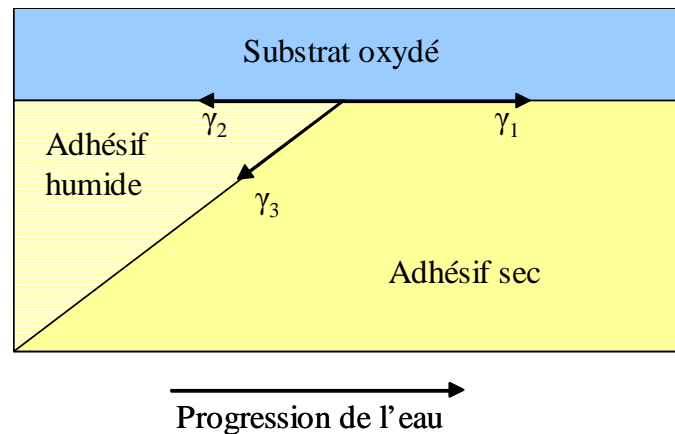
La combinaison de ces mécanismes permet d'expliquer que la pénétration de l'eau dans l'épaisseur du polymère ne soit pas la seule responsable de la chute rapide de l'adhésion en milieu humide. C'est pourquoi il convient de considérer l'ensemble de l'assemblage, c'est-à-dire les substrats, l'adhésif mais aussi cette zone d'épaisseur nulle entre deux matériaux: l'interface.

Une fois les molécules d'eau à l'interface, elles provoquent la rupture des liaisons secondaires existant entre les groupements chimiques de l'adhésif et le substrat (telles que les liaisons hydrogène, les liaisons van der Waals...) ou bien l'hydrolyse des liaisons covalentes

Plusieurs hypothèses de mécanisme de diffusion de l'eau à l'interface ont été proposées. Nous nous proposons d'en détailler quelques unes.

La sorption d'eau dans les joints collés peut être beaucoup plus rapide que celle observée pour les adhésifs massiques. Le coefficient de diffusion au sein du joint collé peut être supérieur d'un facteur 10 à celui de l'adhésif sous forme massique. La diffusion est facilitée, et le vieillissement qui l'accompagne est d'autant plus rapide. Zanni-Deffarges [Zanni-Deffarges, 1995] explique cette diffusion plus rapide par un processus de diffusion

capillaire au sein du joint adhésif qui vient s'ajouter à la progression par gradient de concentration. Le front de pénétration de l'eau (représenté figure 3-42) peut être comparé à une goutte qui s'étale sur une surface solide.



**Figure 3-42: Pénétration de l'eau par diffusion capillaire, d'après**

Ce front présenterait ainsi, au niveau de la ligne triple substrat oxydé/adhésif humide/adhésif sec, un déséquilibre ayant pour conséquence une accélération de la pénétration de l'eau dans le joint dans l'interphase.

Dans les caoutchoucs, à partir de vides préexistants, la pression développée par des gaz ou des solvants dissous, crée des cavités. Gent [Gent, 1987] a montré que ce phénomène de cavitation apparaissait lorsque la pression interne dépasse une pression critique.

Cognard [Cognard, 2000] a vérifié ce mécanisme dans le cas d'un joint formé de deux lames de verre, collées par un adhésif époxy, au dessus de sa température de transition vitreuse. L'assemblage a été placé dans un autoclave à 120 °C. Au fur et à mesure que l'eau pénètre dans le collage, à la limite de pénétration de l'eau apparaît, à la surface du verre, une zone de bulles, visibles à l'oeil nu, toutes de même grosseur. Les bulles ne se forment pas dans l'adhésif mais le long de l'interface où elles apparaissent, vues au microscope électronique, comme des cloques. L'ensemble des observations précédentes conduit Cognard [Cognard, 2000] à faire l'hypothèse d'un mécanisme d'endommagement par l'eau des joints adhésifs en quatre temps schématisé sur la figure 3-43.

Après la diffusion de l'eau dans l'adhésif, l'eau se condense dans les pores à l'interface. Il se développe une pression osmotique élevée au niveau de l'interface entraînant la formation de cloques. Ces cloques se rejoignent et entraînent la rupture de l'assemblage à l'interface.

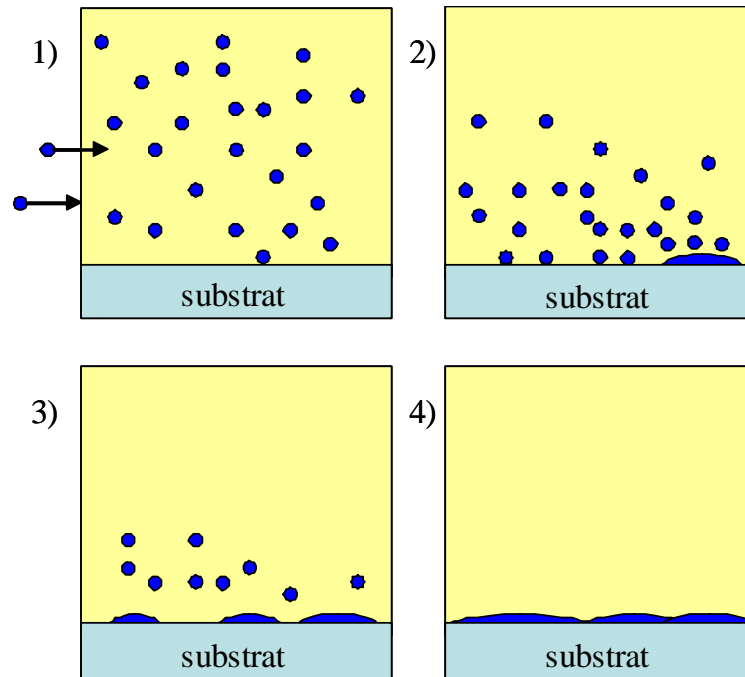


Figure 3-43: Mécanisme d'endommagement par l'eau des joints adhésifs, d'après [Cognard, 2000].

Tous ces résultats nous amènent à modérer les excellents résultats en durabilité des matériaux massiques détaillés jusqu'alors. En effet, ils ne sont en aucun cas les garants d'une durabilité exceptionnelle des assemblages car ils ne prennent pas en compte l'interface.

Il s'agit alors d'étudier le comportement des assemblages Ultem® /adhésif et cuivre nickelé/adhésif en vieillissement dans l'eau glycolée à 90°C.

### 6.1. Aspects thermodynamiques

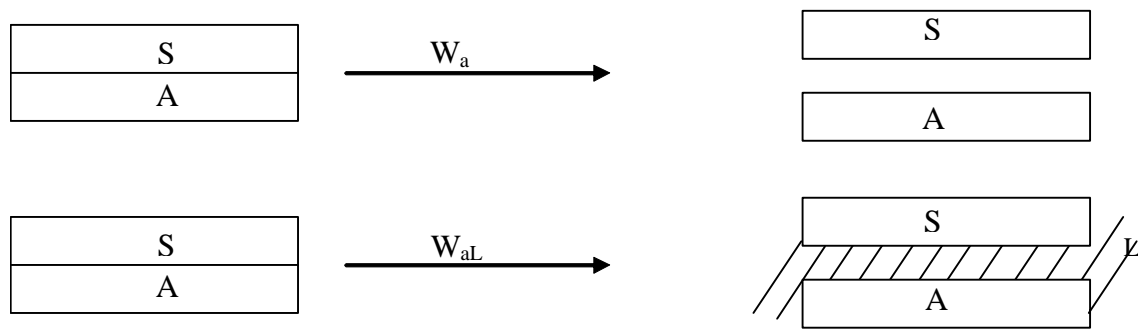
La stabilité intrinsèque de l'interface substrat/ adhésif en présence d'un environnement liquide peut être prédite par les calculs thermodynamiques de Gledhill et Kinloch [Gledhill, 1974].

Comme nous l'avons explicité dans la synthèse bibliographique, le travail réversible d'adhésion est l'énergie à fournir à une interface pour séparer deux unités de surface. En présence des seules forces secondaires à l'interface, le travail d'adhésion dans un milieu inerte s'écrit selon l'équation 1-16, du chapitre bibliographie.

En présence d'un liquide, le travail d'adhésion s'écrit

$$W_{aL} = 2[\gamma_L - \sqrt{(\gamma_A^D \gamma_L^D)} - \sqrt{(\gamma_A^{AB} \gamma_L^{AB})} - \sqrt{(\gamma_S^D \gamma_L^D)} - \sqrt{(\gamma_S^{AB} \gamma_L^{AB})} + \sqrt{(\gamma_A^D \gamma_S^D)} + \sqrt{(\gamma_A^{AB} \gamma_S^{AB})}] \quad (3-18)$$

Tout ceci a été détaillé dans la synthèse bibliographique, mais rappelons qu'il est possible de relier le travail thermodynamique d'adhésion en milieu inerte ou non à une enthalpie libre d'Helmholtz. D'un point de vue thermodynamique, un travail  $W_{aL}$  positif indique une stabilité de l'interface soumise à un liquide et, à l'inverse, un travail  $W_{aL}$  négatif indique une déadhesion rapide à l'interface. Ceci peut être schématisé comme suit

Figure 3-44: Définition de  $W_a$  et  $W_{aL}$ 

Les grandeurs caractéristiques de l'eau glycolée ont été déterminées par Evieux [Evieux, 2002] dans sa thèse. Ses mesures et calculs donnent la tension superficielle  $\gamma_L$  et ses composantes dispersives  $\gamma_L^D$  et polaires  $\gamma_L^{ND}$ . Les valeurs numériques sont les suivantes  $\gamma_L=44,1 \pm 0,2 \text{ mJ.m}^{-2}$ ,  $\gamma_L^D=30,8 \pm 1,2 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $\gamma_L^{ND}=13,3 \pm 1,2 \text{ mJ.m}^{-2}$ .

La tension de surface de l'adhésif réticulé est déterminée par mouillabilité avec la méthode d'Owens et Wendt. On trouve  $\gamma_S^D=23,5 \pm 0,3 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $\gamma_S^{ND}=0,5 \pm 0,3 \text{ mJ.m}^{-2}$ .

Les valeurs d'énergie de surface des différentes surfaces utilisées lors de l'étude en vieillissement ont été déterminées préalablement et sont rassemblées dans le tableau 3-7

Interface étudiée	Valeurs d'énergie de surface	$W_{aL}$
Ultem 2300 + corona/ adhésif	$\gamma_S^D=44,5 \text{ mJ.m}^{-2}$ $\gamma_S^{ND}=11,8 \text{ mJ.m}^{-2}$	$74 \pm 4 \text{ mJ.m}^{-2}$
Ultem 1000 + corona/ adhésif	$\gamma_S^D=45,3 \text{ mJ.m}^{-2}$ $\gamma_S^{ND}=6,8 \text{ mJ.m}^{-2}$	$80 \pm 4 \text{ mJ.m}^{-2}$
Cuivre nickelé+ dégraissage / adhésif	$\gamma_S^D=29,3 \text{ mJ.m}^{-2}$ $\gamma_S^{ND}=0,9 \text{ mJ.m}^{-2}$	$16,1 \pm 4 \text{ mJ.m}^{-2}$
Cuivre nickelé + traitement acide nitrique / adhésif	$\gamma_S^D=45,5 \text{ mJ.m}^{-2}$ $\gamma_S^{ND}=10,6 \text{ mJ.m}^{-2}$	$0,6 \pm 4 \text{ mJ.m}^{-2}$

Tableau 3-7: Compatibilité thermodynamique des différents assemblages en présence d'eau glycolée

D'après ces calculs, il apparaît que les interfaces Ultem/ adhésif sont stables en présence d'eau glycolée, et ce en l'absence de toute contrainte mécanique appliquée. Les valeurs de  $W_{aL}$  sont positives et élevées, laissant présager d'excellents résultats en durabilité.

En revanche, si les valeurs de  $W_{aL}$  pour les assemblages à base de cuivre nickelé sont positives, elles restent cependant faibles voire nulle dans le cas du cuivre nickelé ayant subi le traitement de surface à base d'acide nitrique. Ces résultats sont préoccupants pour l'étude en durabilité qui va suivre, car thermodynamiquement parlant, l'interface est intrinsèquement instable pour ce type d'assemblages dès les temps de vieillissement courts.



Pour ce faire, il faut suivre l'évolution de la contrainte à la rupture au cours du vieillissement. Cinq assemblages couronne Ultem®/adhésif, et cinq assemblages cuivre nickelé/adhésif ont été immergés dans un bocal et maintenus dans l'eau glycolée à  $90 \pm 2^\circ\text{C}$ .

## 6.2. Aspects mécaniques

Le tableau 3-8 regroupe les résultats obtenus pour divers temps de vieillissement avec un cylindre central en cuivre nickelé de faible rugosité ( $R_a = 734,38 \pm 65,66\text{nm}$  et  $R_t = 158,28 \pm 13,27\text{nm}$ ) et ayant subi le traitement acide nitrique:

Temps de vieillissement (jours)	Contrainte maximale (MPa)	Pourcentage de rupture interfaciale
0 jours	$2,16\text{MPa} \pm 0,12\text{MPa}$	80%
15 jours	$2,36\text{MPa} \pm 0,45\text{MPa}$	100%
30 jours	$2,22\text{MPa} \pm 0,17\text{MPa}$	100%
45 jours	$1,46\text{MPa} \pm 0,39\text{MPa}$	100%
60 jours	$1,44\text{MPa} \pm 0,43\text{MPa}$	100%
150 jours	$1,46\text{MPa} \pm 0,26\text{MPa}$	100%

**Tableau 3-8: Compilation des résultats en vieillissement dans l'eau glycolée à  $90^\circ\text{C}$**

Lors du test couronne, tous les échantillons constitués de cuivre nickelé ayant subi un traitement acide nitrique, montrent une rupture interfaciale. Aux incertitudes près, la contrainte maximale ne semble pas avoir été modifiée les 30 premiers jours de vieillissement. Cependant après 45 jours d'immersion, la contrainte diminue considérablement. La baisse de la contrainte à rupture après 45 jours de vieillissement est symptomatique d'un affaiblissement de l'interface. Deux hypothèses à ce phénomène, soit l'eau glycolée modifie la chimie de la surface de cuivre nickelé, affaiblissant dès lors l'interface, soit il existe une diffusion à l'interface.

Ce phénomène est-il lié exclusivement à la nature chimique du dépôt de nickel ou est-il accéléré par le traitement acide nitrique ? Pour répondre à cette question, nous avons appliqué le même protocole de vieillissement à des échantillons ayant subi un simple dégraissage.

### Cuivre nickelé dégraissé

Temps de vieillissement (jours)	Contrainte maximale (MPa)	Pourcentage de rupture interfaciale
0 jours	$1,82\text{MPa} \pm 0,04\text{MPa}$	80%
30 jours	$1,43\text{MPa} \pm 0,16\text{MPa}$	100%
60 jours	$1,69\text{MPa} \pm 0,22\text{MPa}$	100%

**Tableau 3-9: Résultats obtenus avec le test couronne lors du vieillissement d'assemblages dont le cylindre central est en cuivre nickelé dégraissé**

Aux vues des résultats présentés dans le tableau 3-9 et au regard des fortes incertitudes de mesure, la durabilité de ce système est faiblement affectée par l'eau glycolée à  $90^\circ\text{C}$ . La baisse de contrainte maximale ne semble pas inéluctable et n'est donc pas liée à la nature même du dépôt de nickel. Cette tendance à l'affaiblissement de l'interface serait donc

accélérée par le traitement à l'acide. Mais il est bon de tempérer ces résultats vis-à-vis des temps de vieillissement mis en jeu pour ce système.

Il serait cependant intéressant de connaître dans des conditions de vieillissement similaires les variations de propriétés d'assemblages cuivre nickelé/adhésif pour des déformations représentatives de celles rencontrées par le joint en service, de manière à s'assurer que même suite à un traitement à l'acide nitrique l'assemblage demeure fonctionnel.

#### Test couronne: Assemblages Ultem/adhésif

Le tableau 3-10 regroupe les résultats obtenus pour divers temps de vieillissement pour un cylindre central en Ultem 2300 traité corona:

Temps de vieillissement (jours)	Contrainte maximale (MPa)	Pourcentage de rupture interfaciale
0 jours	2,24MPa $\pm$ 0,06MPa	80%
15 jours	1,58MPa $\pm$ 0,30MPa	100%
30 jours	1,64MPa $\pm$ 0,18MPa	100%
45 jours	1,54MPa $\pm$ 0,15MPa	100%
60 jours	1,62MPa $\pm$ 0,15MPa	100%
90 jours	1,52MPa $\pm$ 0,19MPa	100%
120 jours	1,48MPa $\pm$ 0,23MPa	100%

**Tableau 3-10: Compilation des résultats obtenus en vieillissement dans l'eau glycolée à 90°C**

Lors du test de déchaussement, tous les échantillons constitués d'Ultem®, montrent une rupture interfaciale.

Ces résultats indiquent clairement un affaiblissement de la tenue de l'interface. Il est possible de penser que le liquide responsable de cet affaiblissement a diffusé par l'Ultem. En effet, après 15 jours de vieillissement, la contrainte a fortement diminué mais semble avoir atteint un palier, signe que le mécanisme responsable ne subit pas d'évolution continue. Ces résultats concordent avec l'étude de prise en masse réalisée au préalable, qui indiquait que la diffusion rapide mène à la saturation après 10 jours d'immersion. Il apparaît en outre peu probable que la diffusion soit accélérée à l'interface par la présence des fibres, puisqu'elles ne sont pas débouchantes même après traitement corona.

Cette diminution de contrainte est-elle accélérée par la présence de charges au sein de l'Ultem 2300, ou au contraire ces charges ont-elles une action bénéfique sur la durabilité de ces assemblages? Pour répondre à cette question, le même protocole de vieillissement est appliqué à des échantillons réalisés avec un cylindre central en Ultem 1000 ayant subi un traitement corona.

Les résultats sont résumés dans le tableau 3-11

Temps de vieillissement (jours)	Contrainte maximale (MPa)	Pourcentage de rupture interfaciale
0 jours	2,05MPa $\pm$ 0,12MPa	80%
30 jours	1,48MPa $\pm$ 0,22MPa	100%
60 jours	1,04MPa $\pm$ 0,32MPa	100%

**Tableau 3-11: Résultats obtenus avec des cylindres centraux en Ultem 1000**

A nouveau une baisse de la contrainte maximale est enregistrée. Dans le cas de l'Ultem 1000 cependant, et malgré une erreur expérimentale non négligeable, la baisse ne semble pas se stabiliser au cours du vieillissement. Ceci va dans le sens d'un affaiblissement liée à la fois à une diffusion au sein du substrat et le long de l'interface substrat/ adhésif. Ces mesures indiquent l'effet bénéfique sur les propriétés en durabilité d'assemblages Ultem / Adhésif Q3 6611. Ces résultats confirment donc le choix de l'Ultem 2300 fait par Alstom pour ses produits.

Compte tenu du haut taux de rupture interfaciale enregistré jusqu'à lors, il semble légitime de se demander si le test couronne mène à des ruptures interfaciales quelle que soit la surface considérée. Pour répondre à cette question, des cylindres en aluminium 2017 ont été utilisés. Deux traitements de surface ont été envisagés: un simple dégraissage d'une part et une anodisation phosphorique d'autre part. Avant d'en venir aux résultats, nous allons nous intéresser aux effets de l'anodisation phosphorique sur la morphologie des surfaces d'aluminium.

### **6.3.Aluminium 2017A**

La surface d'aluminium est naturellement recouverte d'une couche d'alumine amorphe, formée au contact de l'air. La composition et la structure des oxydes ainsi formés varient avec la température. En surface se trouvent des sites aluminols  $\text{AlOH}$ , de diverses sortes. Ces sites jouent un rôle fondamental dans l'adhésion avec les adhésifs silicones, selon les réactions exposées dans le paragraphe 4 du chapitre 1, ce qui devrait être confirmé par les résultats ci-dessous.

La surface des cylindres à coller est brute de mise en forme. Ces cylindres sont obtenus par extrusion. L'image profilométrique des cylindres consécutivement au dégraissage montre une surface présentant des stries dans le sens de la hauteur du cylindre. Ce relief provient du mode d'élaboration de cette surface.

Une étude en mouillabilité par la méthode de Fowkes confirme les bonnes propriétés d'adhésion de la surface. On mesure  $\gamma_s^D = 42,0 \pm 0,5 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $I_{SEAU}^{ND} = 62,3 \pm 0,5 \text{ mJ.m}^{-2}$ .

Avec des possibilités d'ancrage mécanique et une chimie de surface favorables, les surfaces d'aluminium présentent des caractéristiques favorables à l'adhésion.

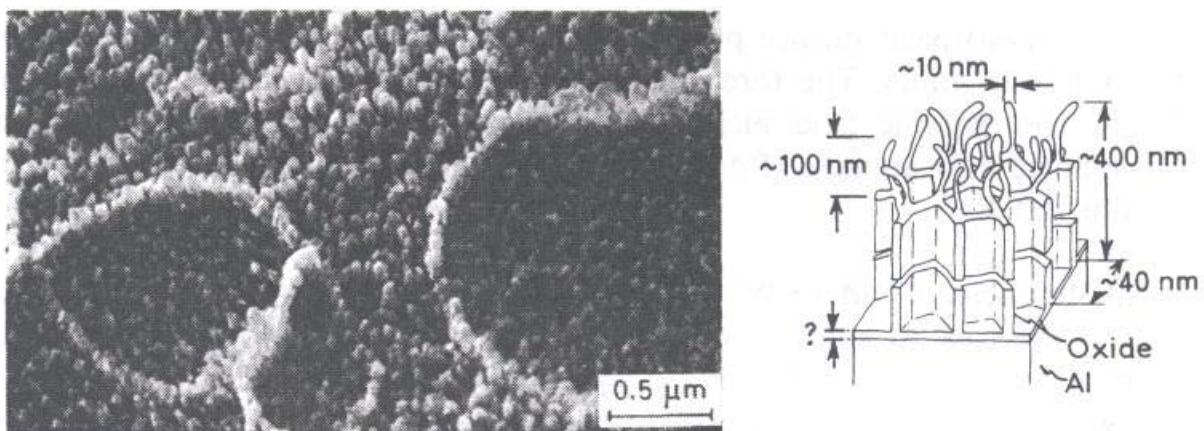
Il est toutefois possible d'améliorer toutes ces caractéristiques en effectuant la procédure de traitement de surface recommandée avant toute opération de collage: l'anodisation phosphorique. Le protocole appliqué, détaillé dans les protocoles expérimentaux est succinctement rappelé ici:

- 1/ Dégraissage acétone (25°C, 20 min, bain à ultra sons)
- 2/ Décapage alcalin, pH=12, 60°C, 5 min
- 3/ Rinçage eau distillée
- 4/ Décapage acide pH=2, 50°C, 5min
- 5/ Rinçage eau distillée
- 6/ Traitement électrolytique dans une solution d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  10% en masse, 25°C, 20-25min. Tension appliquée  $10 \pm 1 \text{ V DC}$ .
- 7/ Rinçage eau distillée

Cette technique présente de nombreux avantages. Grâce aux différentes étapes de préparation en milieu basique, la couche d'alumine native est éliminée par le biais de réactions complexes menant à la formation d'ions aluminates  $\text{AlO}_2^-$ . Lors de ces opérations, il est aussi possible de favoriser des réactions entre l'aluminium et le bain, menant aussi à la formation d'ions aluminates. Il a été montré par AFM en mode contact que ces opérations peuvent mener à l'apparition de piqûres [Rives, 1999].

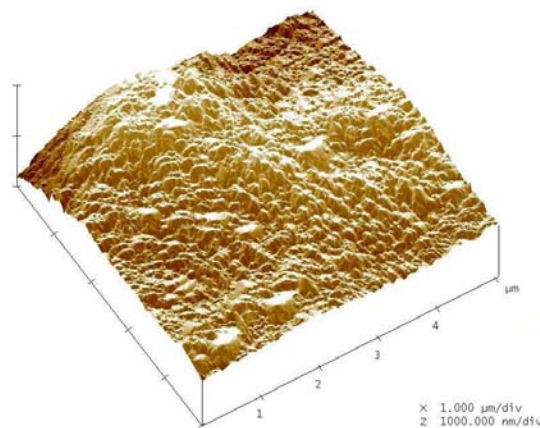
Les opérations de rinçage et de neutralisation en milieu acide permettent la transformation des ions aluminates en hydroxydes.

Vient ensuite le traitement en lui-même. Il permet de faire croître comme explicité dans la partie 2.3 une couche d'alumine poreuse et de haute énergie, dont la structure est détaillée en figure 3-45:



**Figure 3-45: Rappel de la morphologie d'une surface d'aluminium 2024 après anodisation phosphorique, d'après [Venables, 1979]**

Par AFM, la structure obtenue en mode tapping est la suivante

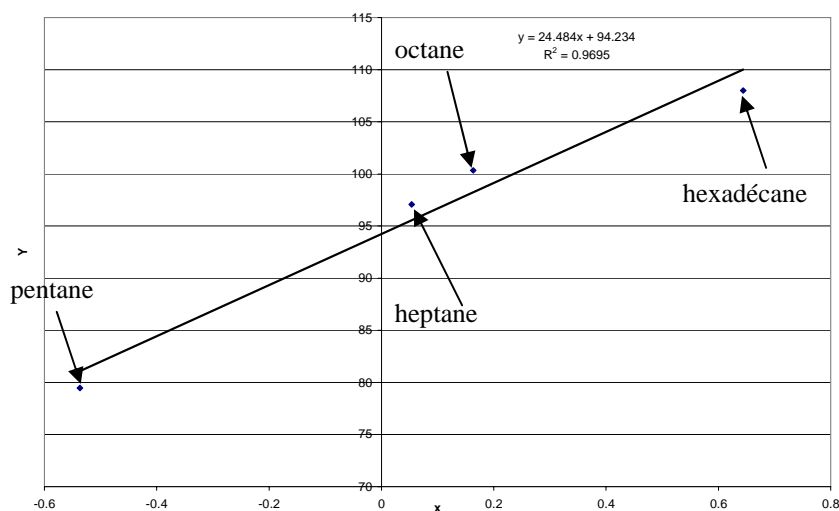


**Figure 3-46: Image AFM obtenue après anodisation phosphorique sur une surface d'aluminium 2017A**

On retrouve une formation d'amas colonnaires. Après le traitement d'anodisation phosphorique, les amas formés sont de l'ordre de 70 nm de hauteur et 160 nm de largeur, soit donc une couche relativement fine avec des détails très aigus en surface.

Pour la réalisation des mesures de mouillabilité sur de l'aluminium 2017A ayant préalablement subi le traitement d'anodisation phosphorique, la méthode à un liquide s'est avérée insuffisante pour déterminer l'énergie de telles surfaces. En effet, quel que soit le liquide déposé, l'angle au point triple est nul. La méthode à deux liquides est donc la seule alternative permettant d'estimer l'énergie de surface.

Les résultats donnent une linéarisation remarquable, comme le montre la figure 3-47



**Figure 3-47: Résultats obtenus avec la méthode à deux liquides sur une surface d'aluminium 2017A après anodisation phosphorique**

En effectuant la méthode à deux liquides, la composante apolaire est de  $149,8 \pm 1,0 \text{ mJ.m}^{-2}$ , et la valeur du terme de combinaison des interactions non dispersives au travail d'adhésion  $I_{S/EAU}^{ND} = 94,2 \pm 0,9 \text{ mJ.m}^{-2}$ .

Ces résultats confirment que cette surface est de haute énergie. En effet, dans ce cas,  $\gamma_s^D$  atteint des valeurs nettement supérieures à celles rencontrées précédemment. Carre et coll.

[Carre, 1983] lors de leur étude sur l'anodisation sulfurique par la méthode à deux liquides obtiennent des résultats similaires.

Aux vues de l'ensemble des résultats exposés précédemment, après une anodisation phosphorique, la surface d'aluminium est la plus apte au collage rencontrée jusqu'à présent. Les résultats du test couronne appliqué à un lot d'assemblages Aluminium dégraissé / adhésif Q3 6611 et Aluminium anodisé/ Q3 6611 sont rassemblés dans le tableau 3-12:

	Test couronne		Energie de surface ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )
	Contrainte maximale (MPa)	Type de rupture	
Dégraissage	$2,44\text{MPa} \pm 0,23\text{MPa}$	Cohésive à 90%	$\gamma_s^D = 42,0$ $I_{SEAU}^{ND} = 62,3$
Traitement anodisation phosphorique	$2,04\text{MPa} \pm 0,15\text{MPa}$	Cohésive à 100%	$\gamma_s^D = 149,8$ $I_{SEAU}^{ND} = 94,2$

**Tableau 3-12: Récapitulatif des résultats obtenus sur un cylindre central en aluminium 2017A**

Ces résultats montrent qu'une surface présentant de bonnes propriétés ne permet pas d'obtenir un déchaussement de la couronne. Cependant, les valeurs de contraintes maximales obtenues lors de ruptures cohésives, sont du même ordre de grandeur quelle que soit la surface considérée.

## **7.CONCLUSION**

L'étude en durabilité d'assemblages collés est complexe et doit être graduelle. En conséquence, dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à suivre scrupuleusement les démarches utilisées lors d'étude en durabilité impliquant des adhésifs époxy.

Dans un premier temps, nous avons choisi une géométrie de test susceptible d'être utilisable pour les adhésifs silicone. C'est le test couronne qui a été sélectionné car nombre de ses paramètres sont ajustables et permettent d'adapter la géométrie aux propriétés de l'adhésif utilisé. Notamment l'épaississement de la couronne d'adhésif a permis d'augmenter la rigidité de cette dernière. Une étude éléments finis a révélé que dans cette configuration les plus fortes contraintes se situaient proche de l'interface et que la répartition était conservée et ce quelle que soit la loi de comportement envisagée pour l'adhésif. Ces résultats laissent espérer des taux de ruptures interfaciales élevés.

Le test couronne s'est aussi avéré discriminant pour quantifier l'aptitude à l'adhésion des surfaces. Sur deux matériaux, cuivre nickelé et Ultem 2300, nous avons fait varier la rugosité (en gardant l'énergie de surface constante) puis l'énergie de surface (à rugosité constante). Dans tous les cas, l'augmentation soit de la rugosité soit de l'énergie de surface

s'est traduite par une augmentation de la contrainte maximale enregistrée lors du test couronne, le tout avec un taux de rupture interfaciale de l'ordre de 80%. Ainsi, le test couronne semble capable de quantifier la qualité d'une interface. Ce test a donc été utilisé pour étudier d'éventuelles modifications aux interfaces lors du vieillissement dans l'eau glycolée à 90°C.

En préambule à cette étude de durabilité et dans une troisième partie, nous avons étudié le comportement des matériaux massiques dans l'eau glycolée à 90°C. L'inertie chimique des Ultem 2300 et 1000, de même que l'adhésif Q3 6611, sont tout à fait remarquables. Aucune modification irréversible n'a été mesurée. Quant aux faibles variations de masse enregistrées, elles ne sont jamais traduites par des variations notables des propriétés thermomécaniques des matériaux.

Par contre l'affaiblissement des interfaces Ultem 2300/ Q3 6611 et cuivre nickelé traité acide nitrique/ Q3 6611, mesuré par la contrainte maximale lors d'essais de test couronne, est indéniable et importante pour les deux systèmes envisagés.

Par ailleurs, l'étude en durabilité de systèmes Ultem 1000/ Q3 6611 indique un affaiblissement beaucoup plus important de l'interface de ces systèmes que celui enregistré pour les systèmes Ultem 2300/ Q3 6611, montrant l'effet bénéfique des charges sur la durabilité.

En revanche, les systèmes cuivre nickelé simplement dégraissé/ Q3 6611 ne sont que faiblement affectés par l'eau glycolée à 90°C, même si leur propriétés d'adhésion sont moins favorables initialement qu'après un traitement à l'acide nitrique.

Enfin, et même s'il est dommageable de terminer sur une note restrictive, les taux de ruptures interfaciales diminuent considérablement au-delà d'une énergie de surface critique jusqu'à atteindre 0% pour des cylindres centraux en aluminium ayant subi une anodisation phosphorique.

## **8.BIBLIOGRAPHIE**

- [Carre, 1983] - A. Carre, J. Schultz., J.Ahes., 15, 151 (1983)
- [Cognard, 2000] - J. Cognard, in Science et Technologies du Collage, edited by Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (2000).
- [Comyn, 1983] - J. Comyn in "Durability of Structural Adhesives", A.J Kinloch Ed., Applied Science Publishers, New York, 7, 117 (1983)
- [Creton, 1994] - C. Creton, H.R Brown and K. Skull, Macromolecules, 27, 608 (1994)
- [Evieux, 2002] - J. Evieux, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002
- [Gent, 1987] - A.N Gent, J. Adhesion, 23, 115 (1987)
- [Gledhill, 1974] - R.A Gledhill and A.J Kinloch, J. Adhesion, 6, 385 (1974)
- [Hassoune, 2002] - B. Hassoune, V. Nassiet, Y. Baziard and J.A Petit, 7th European Adhesion Conference, "Euradh 2004", September 5-9 2004, Freiburg im Breisgau, Germany (2002)
- [Johnson, 1971] - K.L Johnson, K. Kendall and A.D Roberts, Proc. R. Soc. Lond., A324, 301 (1971) [Kinloch, 1987] - A.J Kinloch in "Adhesion and Adhesives", Chapman and Hall (1987)
- [Lake, 1965] - G.J Lake and P.B Lindley, J. Appl. Polym. Sci., 9, 1233 (1965)
- [Merdas, 2000] - I. Merdas, F. ThomINETTE and J. Verdu, J. Appl. Polym. Sci., 77, 1439 (2000)
- [Ogden, 1972] - R.W Ogden, Proc. R. Soc., A326, 565 (1972)
- [Rives, 1999] - B. Rives, Thèse de doctorat, Ecole des Mines d'Albi, 1999
- [Rivlin, 1948] - R.S Rivlin, Phil. Trans.R. Soc., A241, 379 (1948)
- [Rivlin, 1953] - R.S Rivlin and A.G Thomas, J. Polym. Sci., 10, 291 (1953)
- [Treloar, 1975] - L.R.G Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", Clarendon Press, Oxford (1975)
- [Venables, 1979] - J.D Venables, D.K McNamara, J.M Chen, T.S Sun and R.L Hopping, Appl. Surf. Sci., 3, 88 (1979)
- [Wu, 1982] - S.H Wu, in Polymer Interface and Adhesion, edited by M. Keller, New York, Chap. I (1982).
- [Yeoh, 1990] - O.H Yeoh, Rubber Chem. Technol, 63, 792 (1990)
- [Zanni-Desfarges, 1995] – M.P Zanni-Desfarges and M.E.R Shanahan, Int. J. Adhesion and Adhesives, 15, 137 (1995)



## **Chapitre 4 : Superposition temps / temps de vieillissement**

Les propriétés à rupture des élastomères sont particulières car elles impliquent de grandes déformations. Dès lors, il est très délicat de relier les propriétés d'adhérence-mesurées à l'aide du test couronne au chapitre précédent- à un comportement réel en fonctionnement. Ainsi, une perte d'adhérence ne signifie pas une mise en danger des fonctions d'assemblage du joint en fonctionnement. D'où notre souhait de mettre au point un protocole de test dans lequel le joint serait sollicité au cours du vieillissement dans une gamme de contrainte ou de déformations proches de celles rencontrées en service.

La méthode que nous avons choisi d'appliquer s'appuie sur la "superposition temps temps de vieillissement". En effet, cette méthode permet de quantifier les effets du vieillissement- physique par relaxation structurale dans la plupart des cas- en étudiant les propriétés en fluage et relaxation, comme nous l'avons montré dans la synthèse bibliographique. Cette méthode présente en outre la possibilité de calculer une vitesse de vieillissement et donc de prédire les propriétés d'un matériau après un certain temps d'exposition à un milieu ou réciproquement d'estimer le temps nécessaire au matériau pour perdre une partie de ses propriétés initiales, autrement dit de calculer une durée de vie.

Donc, si la superposition temps/ temps de vieillissement restait valable pour d'autres types de vieillissement que le vieillissement physique par relaxation structurale et si cette technique restait applicable pour des échantillons sous forme d'assemblages, il serait possible de calculer des durées de vie sans avoir à accélérer les phénomènes étudiés par la température ou encore de détruire les échantillons.

Mais le pas à franchir reste important. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous allons nous attacher à démontrer au travers d'une étude bibliographique que le fluage est modifié par les paramètres influençant la durabilité.

Puis, dans un second temps, nous détaillerons les géométries d'assemblages utilisées lors de l'étude. Elles sont au nombre de deux, le cisaillement par traction sera utilisé en fluage et le cisaillement par torsion en relaxation. Une validation de l'étude sera réalisée sur des échantillons modèles aluminium 2017/ adhésif 7091 soumis à trois milieux de vieillissement. Elle devrait permettre de montrer l'applicabilité de la méthode dans le cadre défini précédemment, en mesurant l'influence de milieux de vieillissement aux actions connues sur les assemblages. Par ailleurs, nous montrerons l'intérêt du caractère prédictif de la méthode. Comme McKenna avant nous, nous utiliserons la fonction exponentielle allongée ou fonction de KWW pour décrire les courbes et calculer une vitesse de vieillissement. La détermination des différents paramètres de la fonction sera détaillée dans ce chapitre.

Enfin, nous appliquerons cette méthode pour étudier les conséquences du vieillissement dans l'eau glycolée à 90°C sur des échantillons cuivre nickelé/ Q3 6611 et Ultem 2300/ Q3 6611 sollicités à de petites déformations.

## **1.PARAMETRES INFLUENÇANT LE FLUAGE**

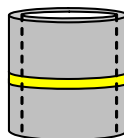
Le fluage peut se définir simplement comme une déformation lente du matériau qui ne dépend pas seulement de la contrainte appliquée mais aussi du temps et de la température. Les essais de fluage, qui consistent à appliquer une contrainte constante à une température donnée et à suivre la déformation au cours du temps, sont donc adaptés à la simulation du comportement de pièces collées en service.

La relaxation quant à elle se définit comme la lente réorganisation d'un matériau en réponse à l'application d'une déformation.

En effet, fluage et relaxation sont sensibles à différents paramètres comme la température, l'absorption d'eau ou encore le vieillissement thermique. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons nous attacher à rappeler les expériences les plus caractéristiques qui ont mis en évidence la sensibilité de ces expériences à ces paramètres. Pour chacun des paramètres détaillé par la suite, contrainte, densité de réticulation, vieillissement thermique, vieillissement physique, température et diffusion de l'eau, une seule expérience sera relatée (fluage ou relaxation).

### **1.1.Influence des contraintes résiduelles**

Ce paragraphe utilise la géométrie du "rond de serviette" ou "napking ring" [De Bruyne, 1951]. Nous avons brièvement exposé le principe de ce test dans le paragraphe bibliographique. Compte tenu du type d'expériences menées par la suite, il semble opportun de détailler le principe de cette géométrie.



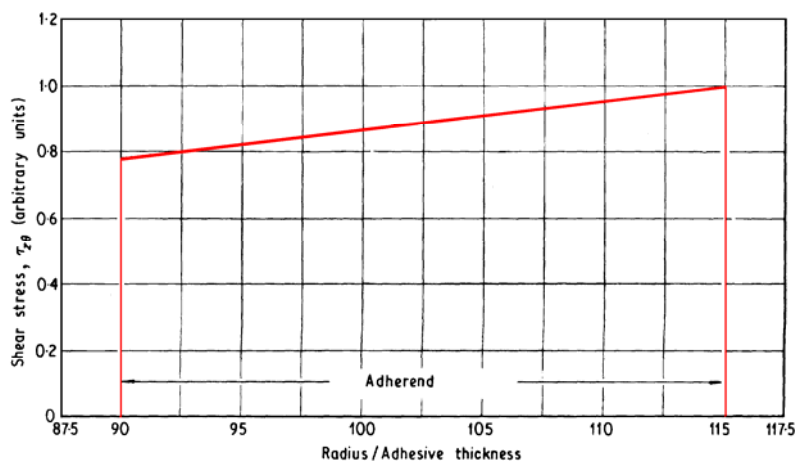
**Figure 4-1: Représentation schématique du test du rond de serviette**

Dans cette expérience, deux cylindres creux coaxiaux de rayons intérieur et extérieur  $r_i$  et  $r_e$ , sont assemblés bout à bout par un joint adhésif d'épaisseur  $e$ . L'ensemble est soumis à un couple de torsion. Dans cette configuration, l'adhésif est dans un état de cisaillement pur quasiment uniforme.

En utilisant la théorie de l'élasticité linéaire, il est possible de calculer la distribution de contrainte dans le joint en fonction du rayon  $r_0$ , par

$$\tau_{z\theta} = \frac{2Tr_0}{\pi(r_e^4 - r_i^4)} \quad (4-1)$$

Où  $\tau_{z\theta}$  est la contrainte en cisaillement mesurée à un rayon  $r_0$  dans le joint causée par l'application du couple T. Ce qui est représenté figure 4-2



**Figure 4-2: Répartition de la contrainte en cisaillement pour le test du "rond de serviette" d'après [Adams, 1978]**

Dans leur célèbre expérience, Hughes et Rutherford [Hughes, 1980] ont utilisé des joints d'épaisseur comprise entre 0,05 et 0,1mm. Sept adhésifs époxy ont été testés. Le protocole de test utilisé implique l'application de contraintes par pas croissants. Ainsi, tous les échantillons sont soumis à un premier palier de contrainte de 3,4MPa pendant 2h00, puis déchargés et laissés reposer pendant 15 à 20min puis soumis à un niveau de contrainte supérieur, et cette séquence est appliquée jusqu'à une contrainte de 34MPa. A chaque mise sous charge, la vitesse de fluage  $\dot{\epsilon}$  dans la partie stationnaire est mesurée.

Pour les sept adhésifs testés, les courbes représentant la vitesse de fluage en fonction de la contrainte appliquée ont la même forme, représentée figure 4-3:

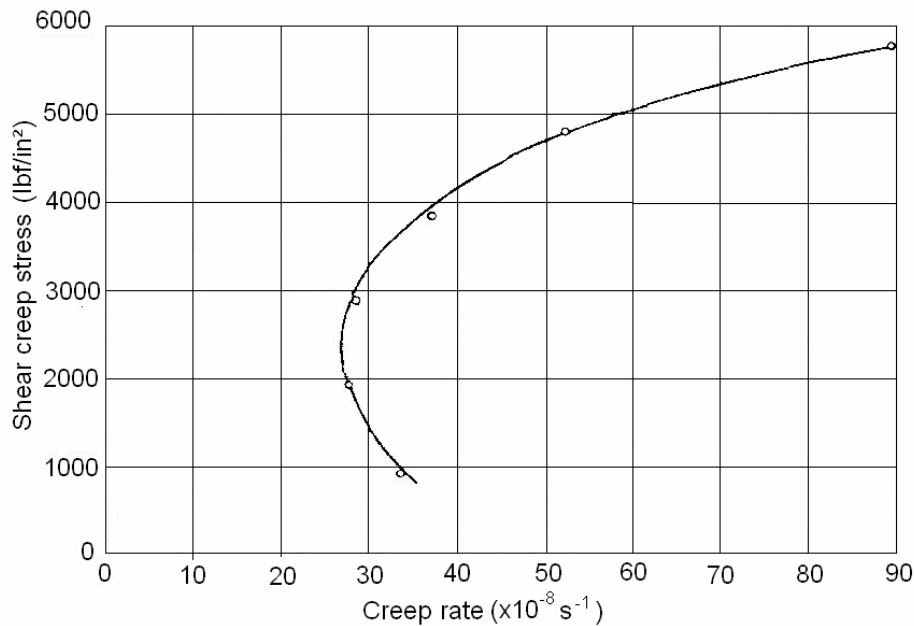


Figure 4-3: Courbe représentant la contrainte en fluage en fonction de la vitesse de fluage stationnaire

Hughes et Rutherford [Hughes, 1980] proposent d'expliquer cette forme particulière en considérant les contraintes résiduelles dues au procédé de réticulation des adhésifs considérés.

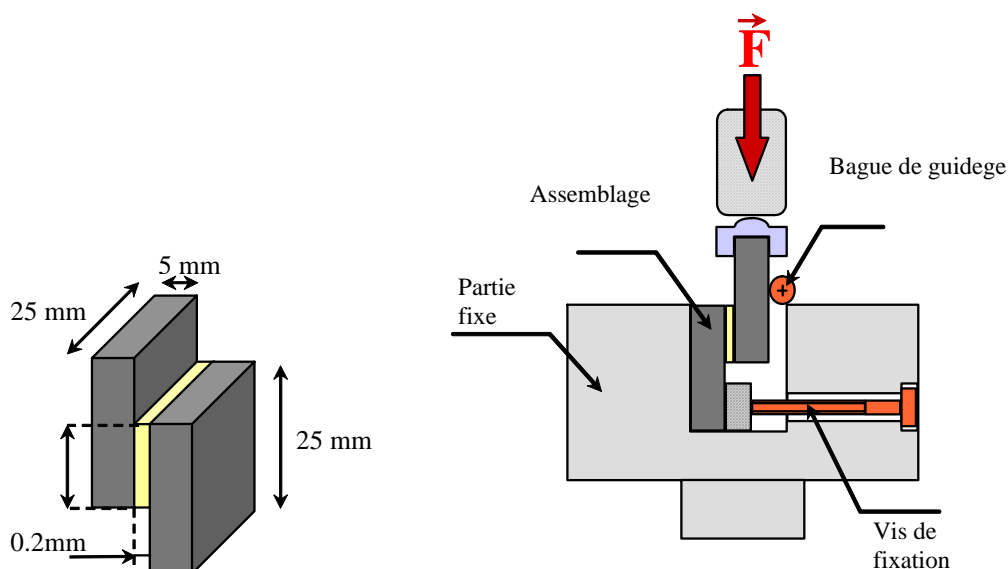
Il apparaît qu'au premier pas de chargement, ces contraintes résiduelles viennent s'ajouter à la charge appliquée. Par la suite, pendant le fluage les contraintes internes diminuent grâce à l'écoulement plastique. L'incrément de contrainte nécessaire au passage au second palier de charge ne suffit pas à compenser la diminution des contraintes résiduelles dues à l'écoulement plastique. La contrainte effectivement appliquée est donc inférieure à sa valeur nominale et la vitesse de fluage s'en trouve diminuée.

Pour les autres pas, l'augmentation de contrainte étant supérieure à la diminution des contraintes résiduelles, la vitesse de fluage augmente. Cette augmentation est due à une augmentation de la contrainte appliquée.

Ces expériences montrent que les expériences de fluage sont très sensibles au niveau de contraintes effectivement appliquées dans le joint adhésif.

## **1.2. Influence du degré de réticulation de l'adhésif**

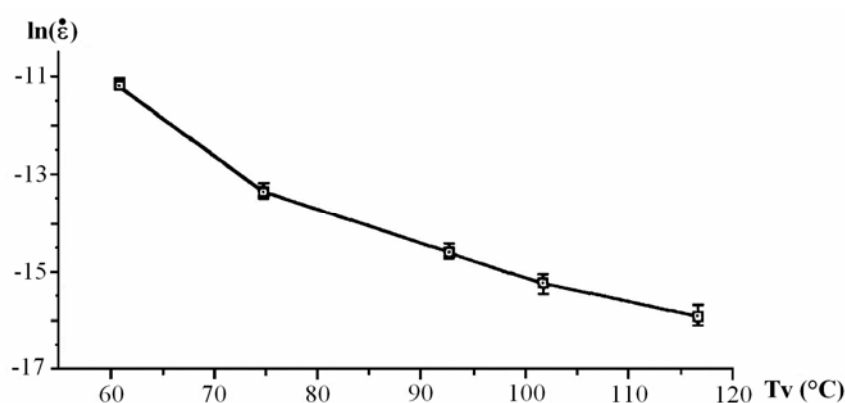
Pour les adhésifs époxy, la température de transition vitreuse est le critère de choix permettant de déterminer l'avancement d'une réaction de réticulation. Une température de transition vitreuse inférieure à la température de transition vitreuse maximale [Gillham, 1974] indique que l'avancement de la réaction de réticulation n'est pas maximal. Franck Levallois [Levallois, 1995] a procédé à divers cycles de réticulation d'un mélange époxy-amine, en proportions stoechiométriques (EA 9321 de Loctite) de température de transition vitreuse maximale  $T_v = 117^\circ\text{C}$ . Puis des manipulations de fluage sont menées sur des échantillons de cisaillement par traction, dont la géométrie est précisée figure 4-4.



**Figure 4-4: Représentation schématique des éprouvettes et du montage utilisé pour les expériences de fluage en cisaillement par compression**

Les substrats utilisés sont en carbure de silicium (SiC) ayant subi un traitement par sablage au corindon. Les dimensions du joint sont rappelées sur la figure 4-4. Les essais de fluage sont réalisés à température ambiante et la force appliquée pour tous les essais est 2500N.

Les expériences de fluage (Figure 4-5) permettent de mesurer la vitesse de fluage  $\dot{\epsilon}$  en zone secondaire en fonction de la température de transition vitreuse  $T_v$  mesurée par DSC après chaque cycle de réticulation.



**Figure 4-5: Courbe représentant le logarithme de la vitesse de fluage stationnaire en fonction de la température de transition vitreuse de l'adhésif**

Cette expérience révèle une augmentation extrêmement rapide de la vitesse de fluage lorsque  $T_v$ , et donc l'avancement de la réaction de réticulation, diminue.

### **1.3. Influence d'un pré vieillissement thermique**

X. Buch [Buch, 2000] dans ses travaux de thèse a utilisé un adhésif époxy hautes performances supporté par un tissu de fibres de verre appelé EA 9689. Il a montré l'influence de la dégradation thermique de l'adhésif utilisé sur les propriétés en fluage. Parallèlement, il a

réalisé une étude exhaustive des mécanismes conduisant à cette dégradation. Il conclut que le mécanisme comporte deux étapes successives. En conditions isothermes, à 250°C par exemple, lors de la première étape, il y a scission et thermolyse des chaînes entraînant une baisse de la température de transition vitreuse due à la fois à la baisse du degré de réticulation de l'adhésif et à la plastification par les petites molécules ainsi formées. Dans une seconde étape, la température de transition vitreuse augmente, et ce pour deux raisons. Une déplastification d'une part liée à la migration vers la surface des petites molécules et de leur dégradation et d'autre part à une recombinaison moléculaire entraînant alors une baisse de la mobilité moléculaire.

Il utilise pour son étude le test de rond de serviette. Le joint a une épaisseur de 1mm. Les assemblages sont soumis à un pré vieillissement thermique 25h à 250°C, qui conduit l'adhésif dans sa première étape de dégradation. Puis les assemblages sont placés dans un dispositif et maintenus sous des conditions isothermes allant de 50 à 230°C. Parallèlement des échantillons n'ayant pas subi l'étape de vieillissement thermique sont testés dans les mêmes conditions. La vitesse de fluage en fonction de la température imposée pendant le fluage est alors enregistrée. Les courbes obtenues sont les suivantes :

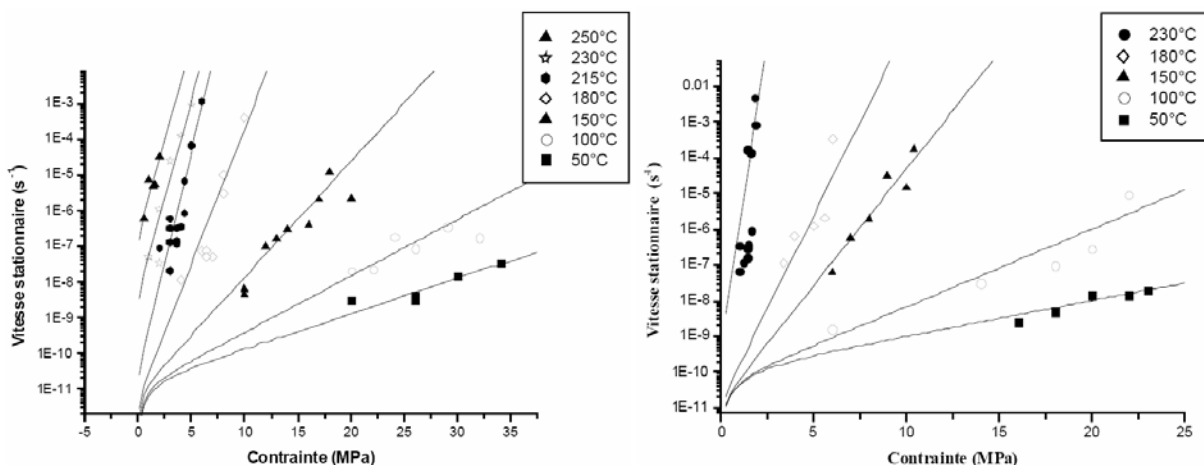


Figure 4-6: Courbes représentant la vitesse de fluage stationnaire (a) pour des échantillons neufs (b) après pré vieillissement thermique

Par exemple, pour une température de 150°C, sous une contrainte de 10MPa, la vitesse stationnaire de fluage vaut  $10^{-8} \text{s}^{-1}$  sans vieillissement thermique et  $4.10^{-5} \text{s}^{-1}$  après l'étape de pré vieillissement thermique.

Les scissions de chaînes provoquées par thermolyse au cours du pré vieillissement thermique à 250°C doivent diminuer le degré moyen de réticulation, augmentant la mobilité moléculaire et donc la déformation en fluage.

#### 1.4. Influence du vieillissement physique

Les matériaux amorphes ne se trouvent pas dans un état d'équilibre thermodynamique à des températures inférieures à leur température de transition vitreuse. Des études ont montré

que la mobilité moléculaire de ces matériaux subissaient des phénomènes lents permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Ces expériences ont montré qu'à des températures inférieures à la température de transition vitreuse, la mobilité n'était pas nulle. Dans ce domaine, les mouvements des segments de chaînes sont très locaux et se font à l'échelle de quelques monomères.

Ces phénomènes constituent simplement la poursuite de la formation du verre, amorcée lors du passage de la transition vitreuse. Ce « vieillissement physique » affecte en réalité l'ensemble des propriétés affectées au passage de la transition vitreuse. Le matériau devient plus rigide, plus fragile, moins amortissant. Les vitesses de fluage et de relaxation diminuent.

Nous l'avons montré dans la partie bibliographique, il existe un protocole de test qui permet de mesurer l'influence de ce processus sur les propriétés en fluage. Ainsi, et à condition de rester dans le domaine de la viscoélasticité linéaire, un protocole de fluage séquencé comme celui décrit figure 1-26, est très efficace. Les courbes de fluage aux petites déformations obtenues à divers temps de vieillissement sont superposables par simple glissement le long de l'axe des temps. Cette superposition indique que le vieillissement physique n'influe pas sur la forme de la courbe. Ceci s'explique par le fait que la principale propriété modifiée par le vieillissement physique est la mobilité des segments. Les temps de relaxation liés à cette mobilité diminuée varient donc, mais le spectre de relaxation lui n'est pas modifié. Comme le procédé de fluage n'est pas un procédé avec un temps caractéristique unique, ceci implique qu'une augmentation du temps de vieillissement change tous les temps de retard d'une même quantité. Ainsi, il est possible de modéliser la courbe de fluage avec la fonction de Kolrausch Williams et Watts (KWW) décrite dans la synthèse bibliographique, aussi appelée exponentielle allongée, dont la formule est rappelée ci-dessous

$$J(t) = J_0 \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta \quad (4-2)$$

Dans laquelle  $J(t)$  est la complaisance en fluage en fonction du temps  $t$ ,  $\beta$  un paramètre de corrélation qui varie entre 0 et 1 et qui détermine la largeur de la distribution des temps de relaxation et  $\tau$  un temps de retard moyen.

Pour mémoire, la figure 4-7 [Struik, 1978] représente le type de résultats caractéristiques obtenus sur un caoutchouc styrène butadiène (SBR) chargé en noir de carbone, ayant été rajeuni à 40°C puis ayant subi une trempe à -60°C, cette température étant inférieure à sa température de transition vitreuse.

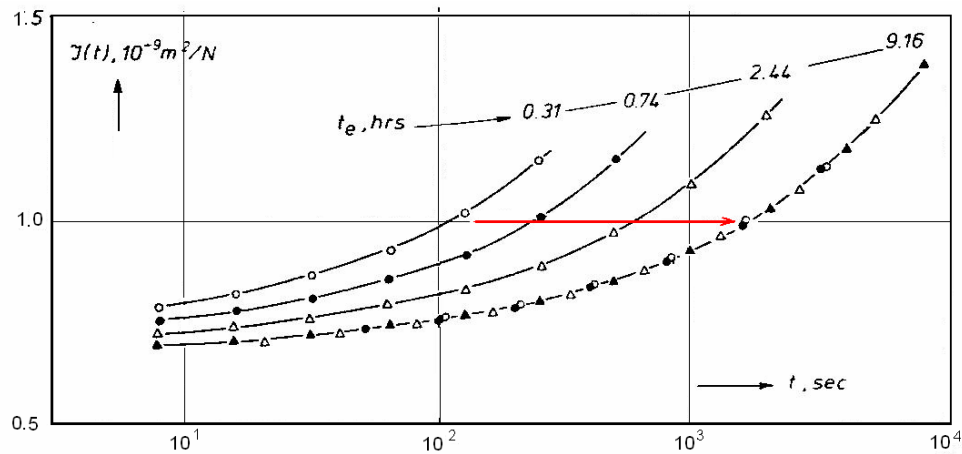


Figure 4-7: Influence du vieillissement physique sur les propriétés en fluage d'un élastomère SBR en dessous de sa température de transition vitreuse

## 1.5. Influence de la température

### 1.5.1. Influence sur la vitesse de fluage

La géométrie du rond de serviette est utilisée dans cette expérience menée par Piccirelli et coll. [Piccirelli, 1998]. Cette géométrie a été décrite au paragraphe précédent. Dans ce cas, la résine utilisée est une résine époxy imide appelée FM32 de température de transition vitreuse égale à 252°C, mesurée par visco-élastométrie à une fréquence de 5Hz. Les cylindres assemblés ont des rayons intérieurs  $r_i$  et extérieurs  $r_e$  respectivement égaux à 7mm et 9,75mm. Des cylindres d'acier ayant subi le traitement de surface adéquat sont utilisés comme substrats.

Les tests ont été effectués en fluage pour différents niveaux de contrainte appliquée et diverses conditions isothermes. La température varie de 150 à 250°C. Pour chaque contrainte appliquée, la courbe représentant  $\dot{\gamma}$ , la vitesse de fluage mesurée en zone secondaire en fonction de la température est tracée. Les courbes obtenues sont regroupées sur la figure 4-8 :

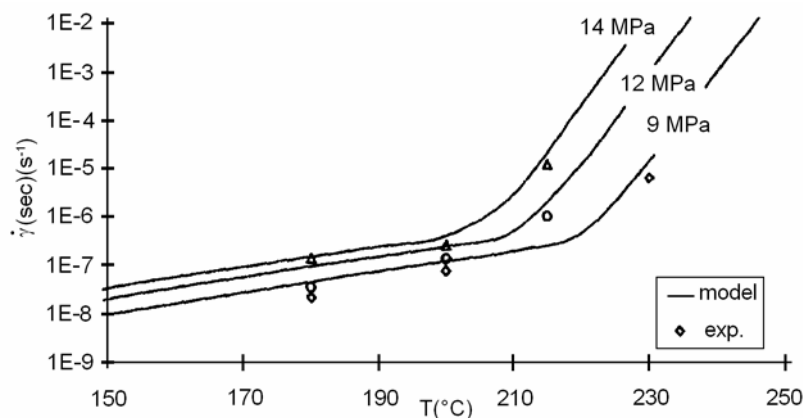


Figure 4-8: Courbe représentant la vitesse de fluage stationnaire en fonction de la température

Comme attendu, la vitesse de fluage augmente avec la contrainte appliquée [Hughes, 1980].



Il existe deux zones distinctes sur les courbes obtenues. Grâce à des expériences croisées, Piccirelli et coll. mettent en évidence que ces deux zones sont liées à deux types de mécanismes de relaxation distincts. Dans la première, la vitesse de fluage augmente lentement avec la température. Ils nomment le mécanisme impliqué  $\beta$ , et montrent que ce mécanisme correspond à des mouvements locaux de petites segments dans un matériau rigide.

Dans la seconde partie de la courbe en revanche, la vitesse augmente rapidement avec la température. C'est le mécanisme de relaxation  $\alpha$ , signature du passage de la transition vitreuse, qui est responsable de ce phénomène. Ici, ce sont des mouvements de grande amplitude, sur de longs segments de chaînes, néanmoins plus courts que la chaîne elle-même qui sont impliqués. Ces mouvements sont possibles principalement au dessus de la température de transition vitreuse.

### **1.5.2. Effets de la température sur le fluage aux petites déformations.**

Dans son livre, Struik [Struik, 1978] réalise des expériences de fluage en torsion sur des éprouvettes massiques de copolymère Styrène AcryloNitrile (SAN). Une contrainte assurant un comportement viscoélastique au matériau est appliquée à l'échantillon pendant un temps relativement court d'environ  $10^5$ s. L'ensemble est placé dans une chambre maintenue à des conditions isothermes allant de 20°C à 90°C, constantes tout au long de l'expérience de fluage. La complaisance en fluage est mesurée au cours du temps.

Contrairement à la plupart des expériences répertoriées jusqu'ici, ce n'est pas la vitesse secondaire qui est étudiée, mais l'ensemble de la courbe et en particulier sa position sur l'axe des temps en fonction de la température appliquée.

Les courbes obtenues sont représentées figure 4-9.

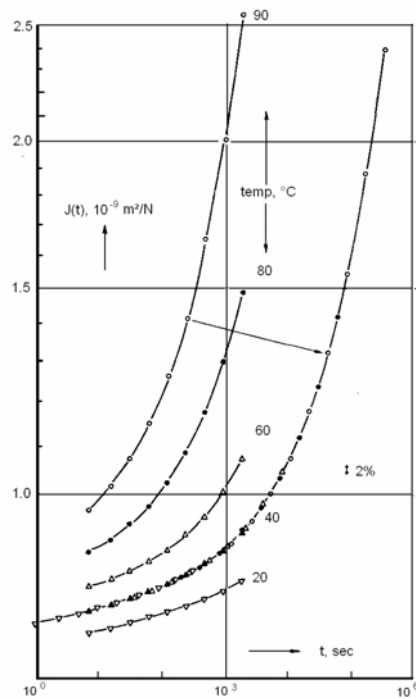


Figure 4-9: Influence de la température sur le fluage aux petites déformations

Quand la température augmente, les courbes sont translatées vers des temps plus courts, avec des formes identiques. Donc le matériau est plus déformable et sensible à la contrainte appliquée. Le matériau flue plus vite lorsque la température augmente.

Comme développé au paragraphe bibliographique, une simple translation des courbes de fluage le long de l'axe des temps en gardant la même forme signifie que l'ensemble des temps de retard est modifié d'un même incrément. Il est alors possible de construire une courbe maîtresse (pour une température de référence de 40°C sur la figure 4-9). Les vecteurs de translation horizontaux nécessaires à la superposition de ces courbes de fluage sur la courbe maîtresse sont notés  $a_T$ .

Il est intéressant cependant de noter qu'une élévation de la température entraîne plus qu'une simple translation horizontale. Un vecteur de translation vertical existe d'une température à l'autre. Ce vecteur est dû à la variation de module avec la température, rappelons que le premier point expérimental est l'inverse du module d'élasticité du matériau.

### **1.6. Influence de la diffusion d'eau dans les polymères**

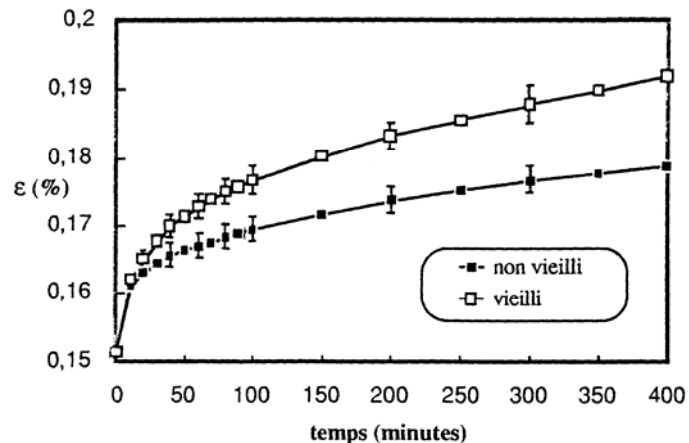
Chateauminois [Chateauminois, 1991] a utilisé le fluage pour l'étude de l'évolution des caractéristiques viscoélastiques à température ambiante d'un matériau en fonction de sa teneur en eau.

Le fluage des matrices et composites époxy en environnement humide a fait l'objet de plusieurs investigations ([Wang, 1975], [Browning, 1978], [Wong, 1985]). Les résultats concernent essentiellement des essais réalisés soit à des températures proches de la

température de transition vitreuse, soit à des niveaux de contraintes élevées n'excluant pas la création d'un endommagement.

Les mesures sont réalisées en flexion trois points aux petites déformations et dans le domaine de la viscoélasticité linéaire. Les essais ont été effectués sur polymère époxy-amine saturé en eau à 50°C (prise en masse à saturation mesurée 2,4%).

La contrainte appliquée est fixée à 5MPa.



**Figure 4-10: Comparaison des propriétés en fluage aux petites déformations pour un polymère sec et saturé en eau**

La figure 4-10 met en évidence une perte de tenue en fluage de la matrice après vieillissement. Cette diminution est marquée par l'atteinte de niveaux de déformation importants après vieillissement.

La baisse de tenue en fluage peut donc être interprétée en considérant que la plastification du réseau en présence des molécules d'eau se traduit par une mobilité accrue des segments chaînes macromoléculaires facilitant les réorientations sous l'action d'une contrainte. Cette mobilité accrue peut notamment résulter de la rupture de liaisons hydrogène inter-chaînes, profit de l'établissement d'interactions entre l'eau et les groupements polaires du polymère (présenté tableau 1-2).

La plastification du réseau par les molécules d'eau se traduit donc par des modifications du comportement viscoélastique linéaire du matériau à température ambiante.

## 1.7. Conclusion

L'ensemble (non exhaustif) de ces résultats indique que tout changement dans la mobilité moléculaire entraîne des modifications dans les courbes de fluage (de relaxation). Ces modifications se manifestent par un décalage des courbes de fluage aux petites déformations (de relaxation) ou par une variation de la vitesse de fluage stationnaire.

C'est pourquoi, fluage mais aussi la relaxation (sensible aux mouvements moléculaires) ont paru adaptés à l'étude de l'influence d'un vieillissement hygrothermique sur les propriétés d'assemblages aux petites déformations. La sollicitation choisie pour cette étude est le cisaillement.

Par ailleurs, il semble possible d'étendre les concepts spécifiques à la superposition temps / temps de vieillissement, tels que la vitesse de vieillissement, à l'étude du vieillissement hygrothermique.

Il semble alors possible d'envisager un protocole de test non destructif, éventuellement proche des conditions d'utilisation du joint, permettant de prédire la durée de vie d'assemblages collés dans un milieu donné.

Nous avons choisi de mener en parallèle deux études. Dans les mêmes milieux de vieillissement (choisis pour leur action sur l'adhésif 7091) une étude en relaxation sur échantillons massiques et en joints et une étude en fluage sur des échantillons massiques et en joint est menée. Elles devraient permettre de déterminer la sensibilité des tests aux modifications engendrées par le milieu de vieillissement. Les substrats à assembler sont en aluminium 2024.

Dans un second temps, les assemblages testés sont des assemblages à base d'adhésifs Q3 6611 immergés dans l'eau glycolée à 90°C. Dans cette étude, les substrats utilisés sont l'Ultem 2300 traité corona d'une part et du cuivre nickelé traité acide nitrique d'autre part.

## **2. REALISATION DES EPROUVETTES ET PROTOCOLES DE TEST POUR LES ECHANTILLONS MASSIQUES**

Deux types d'échantillonnage ont été utilisés au cours de la thèse. Ce sont soit des plaques massives constituées uniquement d'adhésif, soit des assemblages collés substrat/adhésif. Les plaques massives ont servi à l'étude du comportement mécanique de l'adhésif en tant que matériau polymère dans différents milieux de vieillissement, tandis que les joints collés ont permis l'étude du comportement mécanique du joint adhésif dans des conditions proches de celles rencontrées industriellement.

### **2.1. Réalisations des éprouvettes**

Pour les essais de fluage, des éprouvettes ruban de 10mm de large, 25mm de long et  $1 \pm 0,1$ mm d'épaisseur sont débitées à l'emporte pièce à partir de plaques de 1mm d'épaisseur. Ce mode de découpe est compatible avec la détermination des propriétés mécaniques d'élastomères vulcanisés (norme ASTM D3182).

Pour les essais de relaxation, le même protocole est appliqué mais les éprouvettes ont des dimensions différentes  $27 \times 12,5 \times 2,6$ mm<sup>3</sup>.

Toutes les éprouvettes massives pour cette partie de l'étude ont été réalisées à partir de l'adhésif 7091. Le cycle de polymérisation de cet adhésif a été déterminé au paragraphe 4.2 du chapitre 2. Rappelons qu'il s'agit d'exposer les échantillons pendant 1 mois dans une atmosphère spécifique à 25°C et 90% H.R dans une enceinte climatique. Les éprouvettes à base d'adhésif RTV ne doivent en aucun cas être dégazées sous pression réduite. En effet, une étape de mise sous vide risquerait d'entraîner l'évaporation de certains constituants conduisant dès lors à une réaction de pontage non optimale.

### **2.2. Protocoles de test**

Pour les essais en fluage, les échantillons sont placés dans le dispositif de traction du DMTAV, dont la représentation schématique est rappelée figure 4-11

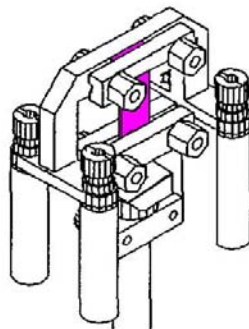


Figure 4-11: Représentation schématique du montage en traction du DMTA V

Les échantillons sont ensuite serrés avec un couple de 20cN.m, appliqué à l'aide d'une clé dynamométrique. Une fois placés, les échantillons sont soumis à une légère pré-tension de

0,06mm, permettant de garantir une tension reproductible de l'échantillon. Un balayage en déformation est réalisé avant chaque expérience en fluage. Il permet de déterminer la contrainte à appliquer lors du fluage pour garantir un comportement viscoélastique linéaire. Typiquement, pour un échantillon sorti de l'enceinte, la contrainte appliquée est 1000Pa.

Pour les essais en relaxation, c'est le dispositif de torsion rectangulaire qui est utilisé sur l'ARES. Une fois la procédure de placement effectuée, une force en traction normale de 100g est appliquée à l'échantillon, ici encore pour assurer une tension constante de l'échantillon lors de l'essai. La déformation appliquée est 1,8%, déformation comprise dans le domaine de la viscoélasticité linéaire.

Lors de l'étude de l'applicabilité de la superposition temps / temps de vieillissement à des échantillons sous forme d'assemblages, deux géométries sont utilisées. L'une est inspirée de la géométrie "simple recouvrement". Cette géométrie permet d'étudier les propriétés en fluage d'assemblages sous forme de joint.

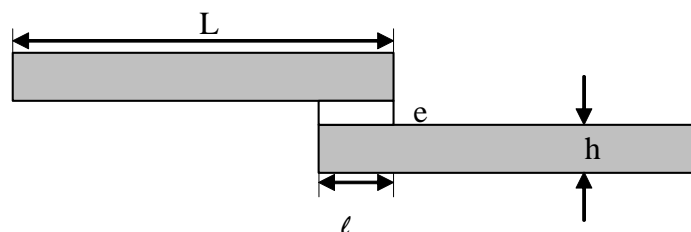
La seconde, est inspirée de la géométrie du rond de serviette. Elle sera utilisée pour déterminer les propriétés d'assemblages collés en relaxation.

### **3.REALISATION DES EPROUVETTES ET PROTOCOLES DE TEST POUR LES ASSEMBLAGES**

#### **3.1.Echantillons simple recouvrement**

##### **3.1.1.Détermination des dimensions**

De toutes les géométries et modes de sollicitation utilisées dans l'étude des structures collées, la géométrie du simple recouvrement sollicitée en traction est sans conteste la géométrie qui a le plus suscitée l'intérêt des mécaniciens, qui souhaitaient analyser les contraintes au sein du joint. La simplicité de la géométrie (Figure 4-12), deux substrats plans joints par un simple recouvrement est probablement l'une des clés de ce succès.



**Figure 4-12: Représentation schématique d'un assemblage en simple recouvrement**

La norme ASTM D1002-05 propose les dimensions suivantes :

L	$\ell$	h	e	w
101,6 ± 0,254	12,7 ± 0,254	1,62 ± 0,125	Non normalisée	25,4 ± 0,254

**Tableau 4-1: Dimensions normalisées d'un test de cisaillement par traction**

Pour cette étude, nous souhaitons réduire au maximum les dimensions des éprouvettes, de manière à pouvoir réaliser les expériences en fluage sur le rhéomètre DMTAV. En effet, le fluage sera conduit dans le domaine de la viscoélasticité linéaire, donc les déplacements mis en jeu n'excéderont jamais 1mm. Le rhéomètre DMTA V permet une mesure rigoureuse de petites déformations de ce type. En conséquence, les dimensions normalisées, détaillées dans le tableau 4-1, ne sont pas adaptées à l'appareil. Les dimensions du dispositif en traction du rhéomètre ont fixé la largeur maximale w des substrats à 10mm. Par ailleurs, toujours dans le but d'adapter ce test au rhéomètre, la longueur totale de l'assemblage ne devra pas excéder 21mm, déplacement limite du bras du moteur.

Il faut donc choisir une longueur de recouvrement compatible avec les dimensions du DMTA V, mais telle que la surface de recouvrement soit la plus proche possible des dimensions normalisées.

H. Schonhorn et coll. [Schonhorn, 1972] ont réalisé une étude concernant l'influence de la surface de recouvrement sur la résistance à la rupture d'assemblages en simple recouvrement. Ils ont examiné comment la résistance à la rupture d'assemblages et la répartition de contraintes au sein de ces derniers étaient affectées par le fait d'éviter certaines zones de la surface de recouvrement. Les résultats obtenus font encore à ce jour figure de référence. Pour des adhésifs rigides et fragiles, comme les adhésifs époxy, la force à rupture est constante et indépendante de la surface collée. En effet, 80% de la charge est transmise par les bords du joint, en conséquence ce sont les effets de bords qui gouvernent la valeur de la résistance en cisaillement et non la surface collée. Si l'on doit comparer une valeur de contrainte, Schonhorn recommande vivement d'avoir recours à des tests normalisés. En effet, dans ce cas les surfaces collées sont constantes, et calculer une contrainte revient à diviser par une constante ; la comparaison est alors possible.

En revanche [Schonhorn, 1971], lorsque l'adhésif est ductile et possède un module plus faible, un polyéthylène par exemple, les effets de bord sont minimisés et les efforts sont transmis par toute la surface collée. La répartition de contraintes dans le joint reste cependant complexe [Pascal, 1994]. Le choix de la surface collée conditionne la valeur de la force à rupture.

Dans la littérature, lorsque simple recouvrement et adhésif silicone sont associés les dimensions préconisées sont une surface de recouvrement de 10x10mm<sup>2</sup> et une épaisseur de joint de 0,2mm. [Pascal, 1994]. Dans ces conditions, les dimensions de 10x10mm<sup>2</sup> de surface de recouvrement et de 0,2mm d'épaisseur de joint étant compatibles avec le dispositif du DMTA V, ce sont ces dernières qui ont été retenues.

### 3.1.2. Réalisation des éprouvettes

Afin de réaliser des échantillons de si petite taille tout en garantissant un bon alignement des substrats, de même qu'une bonne reproductibilité des épaisseurs de joint, un montage spécifique a été réalisé. L'épaisseur du joint influe modérément sur la valeur de la force à appliquer, elle est d'une importance capitale sur la reproductibilité du déplacement mesuré. Cette remarque se justifie simplement par des considérations géométriques :

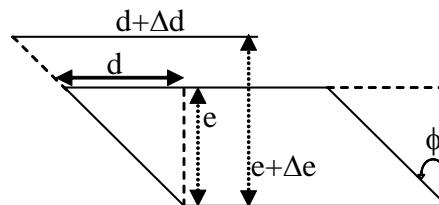


Figure 4-13: Influence de l'épaisseur sur le déplacement mesuré d'un joint en simple recouvrement

Pour une déformation donnée, correspondant à un angle de déformation  $\phi$ , le déplacement mesuré  $d$  s'écrit

$$d = e \cdot \tan \phi \quad (4-3)$$

Un écart  $\Delta e$  dans l'épaisseur entraîne un écart de mesure de déplacement  $\Delta d$  qui s'écrit

$$\Delta d = \Delta e \cdot \tan \phi \quad (4-4)$$

C'est pourquoi dans le montage réalisé pour l'occasion l'épaisseur de joint est assurée par le montage lui-même grâce à un écart entre les supports pour les deux substrats de  $0,30\text{mm} \pm 0,01\text{mm}$ .

Pour réaliser les éprouvettes, le mode opératoire suivant a été retenu:

- Après le traitement de surface adéquat (anodisation phosphorique pour les substrats d'aluminium et immersion dans l'acide nitrique pour les substrats en cuivre nickelé), le premier substrat est mis en place sur le montage. Le gabarit a été conçu pour calibrer l'épaisseur des joints de même que la longueur de recouvrement. Ceci évite l'étape minutieuse de par laquelle on délimite la surface à encoller à l'aide de papier aluminium auto adhésif et augmente la reproductibilité de la surface de recouvrement.
- L'adhésif est ensuite réparti sur le premier substrat.

Si l'adhésif Q3 6611 est utilisé, il subit le cycle de polymérisation classique soit 1h00 à  $70^\circ\text{C}$  sous 3mbar pour débullage puis le second substrat est mis en place, et l'ensemble est placé pendant 2h00 à  $120^\circ\text{C}$ .

Le gabarit est représenté figure 4-14



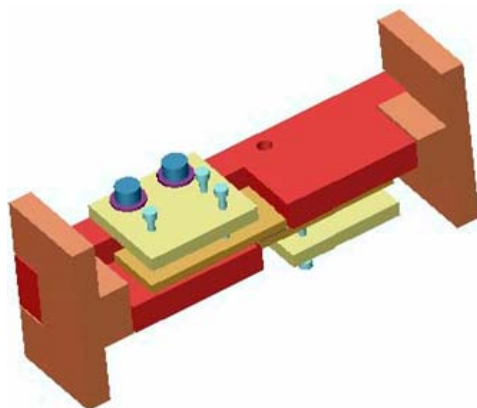


Figure 4-14: Montage utilisé pour réaliser les éprouvettes en simple recouvrement, représenté avec des substrats de 13mm de largeur

### 3.1.3. Procédure de placement et de test

L'échantillon une fois réalisé est placé dans le dispositif de traction du rhéomètre DMTA V, rappelé figure 4-11.

Des cales permettant d'améliorer l'alignement de la sollicitation sont placées. Puis l'ensemble est serré avec un couple de 30cN.m. Une pré-tension de 0,07 mm est appliquée à l'échantillon. Un balayage en déformations (figure 4-15) permet de déterminer la contrainte à appliquer à l'assemblage pour garantir un comportement viscoélastique linéaire, mais aussi de déterminer un module dynamique apparent. Ce module calculé n'est qu'une estimation car la sollicitation n'est pas homogène dans l'échantillon d'une part et parce que le calcul réalisé par le logiciel ne prend pas en compte la véritable géométrie de l'assemblage.

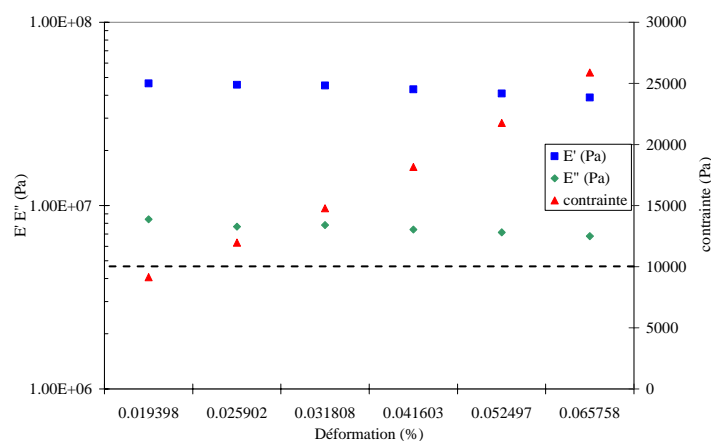


Figure 4-15: Résultats caractéristiques obtenus lors d'un balayage en déformation en assemblage

Sur un autre échantillon ayant subi le même protocole de vieillissement, le fluage est réalisé avec une contrainte de 10 000Pa pour les assemblages.

Puis une fois le test terminé, l'échantillon subit un autre balayage en déformation. Il permet de s'assurer de la conservation des propriétés dynamiques après le test, signe que l'échantillon n'a pas été sollicité en dehors de sa gamme de viscoélasticité linéaire.

### 3.2. Echantillons en torsion circulaire

#### 3.2.1. Détermination des dimensions

Dans ce chapitre, quelques exemples ont montré l'efficacité de la géométrie rond de serviette pour déterminer les propriétés en fluage d'adhésifs structuraux. Nous avons eu l'occasion d'insister sur la grande particularité de ce test qui est de présenter une répartition de contrainte homogène et une sollicitation en cisaillement pur. Une norme ASTM, ASTM E229, propose d'utiliser cette géométrie afin de déterminer les modules en cisaillement d'adhésifs et la relation contrainte en cisaillement - déformation.

Adams propose [Adams 1978] d'utiliser la configuration bout à bout mais avec des cylindres plein, configuration qu'il appelle « solid butt joint ». Il étudie la répartition de contraintes dans de tels joints, représentés figure 4-16 (b), et l'influence de l'existence d'un bourrelet sur cette répartition. Pour cela ils réalisent une analyse éléments finis sur la structure, les cylindres sont en aluminium et l'adhésif structural est un époxy de module d'Young 2,5GPa et de coefficient de Poisson 0,4. Les résultats obtenus sont regroupés figure 4-16 (b).

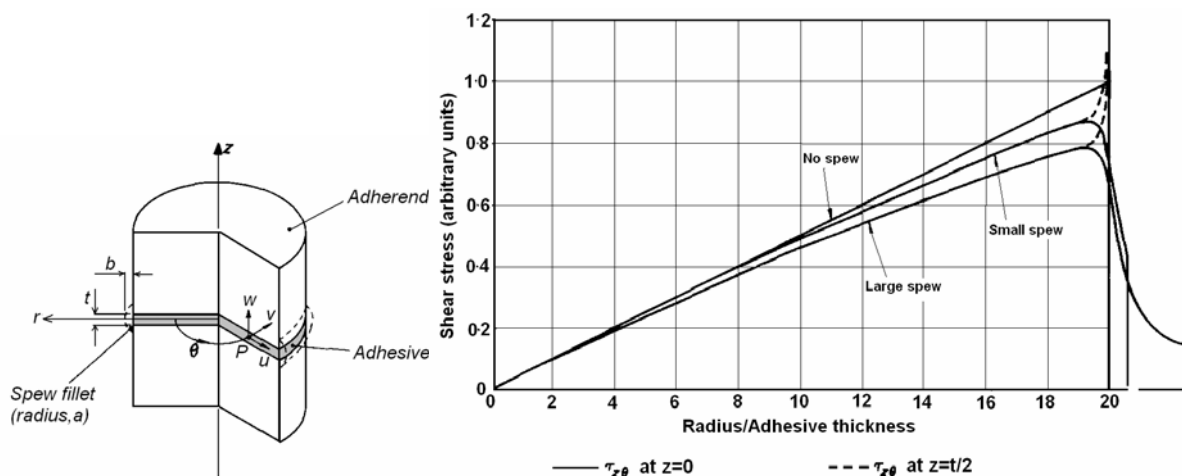


Figure 4-16: (a) représentation schématique de l'éprouvette de torsion circulaire (b) répartition de la contrainte en cisaillement dans le joint [Adams, 1978]

En l'absence de bourrelet d'adhésif, la répartition de contrainte varie linéairement avec le rayon, signe d'un cisaillement pur. Mais l'existence de bourrelet engendre des effets de bords et un niveau de contrainte plus faible dans le joint.

Cependant, cette géométrie présente l'avantage de pouvoir être miniaturisée et donc adaptée à l'utilisation dans un rhéomètre car l'objectif, rappelons-le, est de pouvoir réaliser des expériences de relaxation dans un appareil déjà disponible au laboratoire: le rhéomètre rotationnel ARES.

Dans ce cas, la contrainte la plus importante est de ne pas tester des échantillons dont la complaisance ne dépasserait pas celle de l'appareil. En effet, l'appareil ne présente pas une

rigidité parfaite. Donc lors d'essais sur des échantillons engendrant des couples élevés, le dispositif de test se déforme sous l'effet de ces contraintes et fausse les mesures.

Connaissant la valeur de la complaisance maximale et la formule permettant de la relier aux dimensions de l'échantillon, il s'est avéré qu'un joint d'une épaisseur de 0,3mm d'adhésif Q3 6611 n'excèdera pas 10% de la complaisance de l'appareil si ce dernier a un diamètre de 11mm. Pour un tel diamètre, il semble alors délicat de réaliser des cylindres percés en leur centre. Il a donc été décidé que les cylindres seraient pleins.

La comparaison entre cette géométrie et la géométrie plateaux parallèles sur un rhéomètre semble évidente. C'est pourquoi un grand soin doit être apporté à la détermination de l'épaisseur du joint. En effet, Allal [Allal, 1991] a montré que la valeur de  $G^*(\omega)$  varie avec l'entrefer dans la géométrie plateaux parallèles. Pour un produit donné sur la courbe représentant la variation des parties imaginaires et réelles du module  $G^*$  à  $1\text{rad.s}^{-1}$ , deux domaines peuvent être distingués. Dans le domaine des grands entrefers, le module reste constant, alors que dans le domaine des petits entrefers, le module décroît. Il existe donc une valeur limite d'entrefer en deçà de laquelle la mesure n'est pas représentative. C'est pourquoi, les mesures en rhéométrie avec la géométrie plateaux parallèles, doivent être réalisées pour des épaisseurs d'échantillons de 3 à 4mm pour déterminer le module de cisaillement complexe réel d'un polymère.

Afin de vérifier qu'une épaisseur de joint de 0,3mm dans notre géométrie est suffisante pour une détermination précise des propriétés en cisaillement, trois types d'échantillons ont été comparés. Un échantillon massique en torsion rectangulaire tout d'abord, donne une valeur du module en cisaillement d'un échantillon massique (longueur 20,3mm, largeur 10,6mm et épaisseur 2,7mm). Un échantillon de torsion circulaire, constitué d'un joint d'épaisseur 3,5 mm entre deux cylindres d'Ultem 2300 ayant subi un traitement corona, permet d'évaluer les propriétés en cisaillement avec un grand entrefer, dans la gamme de déformation recommandée. Enfin, un échantillon de torsion circulaire avec une épaisseur de joint de 0,3mm et des substrats d'Ultem 2300 ayant subi un traitement corona est étudié. Pour ces trois échantillons, un balayage en déformation permet de déterminer le module en cisaillement dans le domaine de la viscoélasticité linéaire.

Pour les trois échantillons, aux incertitudes près, les valeurs de  $G'$  sont les mêmes, comme le montre la figure 4-17.

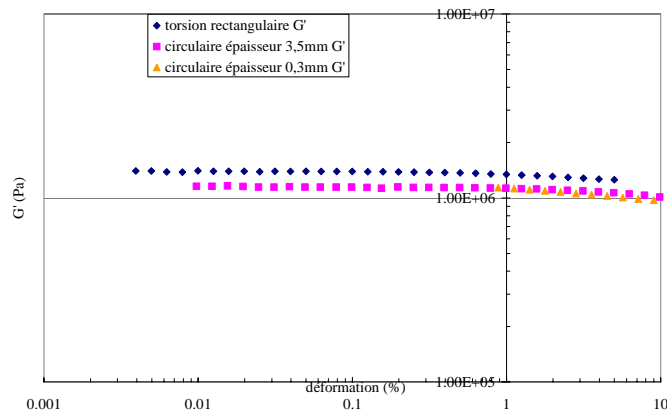


Figure 4-17: Résultats obtenus lors du balayage en déformation réalisés sur trois types d'échantillons

Il apparaît clairement que pour des échantillons de torsion circulaire présentant un joint fin, la répartition de contrainte est suffisamment pure pour permettre la détermination des propriétés en cisaillement de l'adhésif.

### 3.2.2. Réalisation des éprouvettes

Pour réaliser les échantillons, le plus grand soin devait être pris pour s'assurer de l'alignement des deux cylindres à assembler. Des cylindres non alignés induiraient des contraintes normales lors des essais en torsion. Par ailleurs, l'existence de bourrelet d'adhésif est néfaste à la pureté de sollicitation du joint. Pour palier à tous ces problèmes, les échantillons n'ont pas été fabriqués individuellement à partir de cylindres pré découpés. Ils ont au contraire été débités à partir de grandes plaques "sandwich" de dimensions 200\*200mm<sup>2</sup>. Ainsi, un fois les traitements de surface adéquats effectués sur les plaques à assembler, c'est-à-dire une anodisation phosphorique pour l'aluminium 2017A et un traitement corona pour l'Ultem 2300, l'adhésif est réparti sur chacune des deux plaques à assembler. Puis le protocole de polymérisation de l'adhésif est effectué, incluant le dégazage et la polymérisation pour l'adhésif Q3 6611 et une mise en enceinte climatique pour l'adhésif RTV 7091. L'étape finale consiste en une découpe jet d'eau des cylindres à partir des plaques collées réalisée par la société Jedo Services (Labège, 31).

### 3.2.3. Procédure de placement et de test

Le placement des assemblages a nécessité de concevoir un montage adapté au mors de fixation du rhéomètre. Le dispositif devait présenter une partie supérieure la plus légère possible afin de ne pas perturber le capteur relié à la partie haute des dispositifs de mesure. Par ailleurs, il devait bloquer en torsion et en tension l'assemblage le plus précisément possible afin d'éviter tout glissement lors de l'application de la contrainte de serrage. Enfin ce dispositif ne devait pas fissurer les substrats de manière à ne pas contraindre voire endommager le joint d'adhésif.

C'est pourquoi, à partir des axes de montage du rhéomètre, nous avons fait usiner des bras de placement au bout desquels tout type de dispositif peut être fixé. Pour la partie haute à laquelle est reliée le capteur de couple et de force normale, nous avons choisi une pièce en aluminium percée et munie de trois vis pointues réparties à 120° les unes des autres

Pour la partie basse un mandrin de diamètre 13mm a été monté sur une tige filetée. L'ensemble une fois disposé dans le rhéomètre est représenté sur la photographie figure 4-18:



**Figure 4-18: Montage utilisé pour placer les échantillons de cisaillement par torsion dans le rhéomètre**

Ce dispositif permettra sous l'effet d'une déformation homogène de mesurer uniquement le module en cisaillement de l'adhésif, les substrats étant considérés comme indéformables.

Lors de la procédure de placement, l'échantillon est tout d'abord disposé dans le mandrin. A l'aide d'un niveau on s'assure que le plan supérieur est normal à l'axe du moteur. Puis le dispositif supérieur est descendu et chaque vis serré avec un couple de 20cN.m. Ce couple a été déterminé expérimentalement. Il permet de suffisamment serrer l'assemblage sans pour autant fissurer le substrat en Ultem 2300 ou en aluminium. Lors du serrage des vis, le couple résiduel ne doit pas dépasser 50g.cm, sinon la procédure de mise en place doit être entreprise à nouveau depuis le départ. Si le couple résiduel n'excède pas 50g.cm, l'ARES présente l'avantage de permettre par rotation du moteur de diminuer le couple résiduel.

Puis le balayage en déformation est effectué. Il permet de déterminer le module dynamique en cisaillement de même que la déformation à appliquer. La déformation appliquée à un assemblage aluminium/ 7091 est fixée à 1%. Pour les échantillons Ultem 2300/ Q3 6611, la déformation appliquée est 8%. Une fois le test terminé, un balayage en déformation est à nouveau réalisé. Le but de ce balayage est de vérifier la conservation des

propriétés dynamiques après l'expérience, signe que l'échantillon n'a pas été testé en dehors de son domaine de viscoélasticité linéaire.

## **4.RESULTATS EXPERIMENTAUX**

L'objectif de cette étude académique est d'appliquer et de valider la méthode temps / temps de vieillissement en fluage et en relaxation. Les adhésifs utilisés sont l'adhésif 7091 dans un premier temps, puis l'adhésif Q3 6611 dans un second temps. Ils seront soumis à différents milieux de vieillissement. Il s'agit par ailleurs de comparer les effets du vieillissement sur les propriétés de l'adhésif massif et en joint.

Il est communément admis qu'il existe deux grands types de vieillissement: le vieillissement physique et le vieillissement chimique. D'après Verdu [Verdu, 1990], on appelle vieillissement tout phénomène d'évolution irréversible ou non de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes (on parlera alors de couplage). Lorsqu'il n'y a pas d'altération de la structure chimique des molécules, on parle de vieillissement physique. Dans ce cas, seule la structure physique et la composition du matériau sont affectées. Il y a modification de la structure chimique des macromolécules dans le cas d'un vieillissement chimique.

Dans cette partie, les deux types de vieillissement sont envisagés. Cependant, choisir un milieu de vieillissement pour un adhésif silicone n'est pas chose aisée. Il est possible d'obtenir un gonflement, mais peu de produits entraînent un vieillissement chimique. Des milieux susceptibles d'être au contact de structures collées tels que le white spirit, le kérosène, l'huile de moteur ou des solvants comme l'éthanol; la méthyl éthyl cétone, le dioxane et l'acétone, de même que l'acide acétique diluée, ou l'eau ont tous été testés et n'ont aucun effet sur les silicones RTV.

Le vieillissement physique avec transfert de masse (gonflement et perte de petites molécules) sera étudié au travers de l'action de l'huile essentielle de lavande et du cyclohexane sur l'adhésif. Parallèlement, pour assurer un vieillissement chimique, notre choix s'est porté sur une solution d'acide nitrique à 5% en volume d'acide nitrique.

### **4.1.Procédure de détermination des paramètres de la fonction exponentielle allongée**

Cette fonction est très utilisée pour ajuster des résultats de mesures, diélectriques, mécaniques, RMN. Struik, McKenna et Gates, qui ont tous travaillé à la conceptualisation de la superposition temps / temps de vieillissement, utilisent systématiquement la fonction exponentielle allongée.

C'est pourquoi, nous avons choisi la fonction exponentielle allongée pour décrire les courbes expérimentales obtenues en fluage ou en relaxation. Elle s'écrit

$$J(t) = J_0 \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta \text{ en fluage}$$

Et  $G(t) = G_0 \cdot \exp(-\frac{t}{\tau})^\beta$  en relaxation

Où  $G(t)$  et  $J(t)$  sont respectivement le module de relaxation et la complaisance en fluage au temps  $t$ ,  $\tau$  un temps caractéristique,  $\beta$  un paramètre de forme qui détermine la largeur de distribution des temps caractéristiques et  $G_0$  et  $J_0$  sont respectivement le module de relaxation et la complaisance en fluage à temps initial. Trois paramètres sont ajustables,  $G_0$  ou  $J_0$  selon le cas et  $\beta$  et  $\tau$

Lors d'un vieillissement durant un temps  $t_a$ , une évolution du volume spécifique induit une évolution dans l'échelle de la réponse viscoélastique. Ceci se traduit par une variation du temps caractéristique, menant au calcul d'un vecteur de translation  $a_t$

$$a_t = \frac{\tau_{t_a}}{\tau_{t_0}} \quad (4-5)$$

Des translations verticales sont parfois nécessaires pour obtenir une bonne superposition des résultats, notés  $b_t$ , et définis comme

$$b_t = \frac{G_{0t_a}}{G_{0t_0}} \quad (4-6)$$

Afin de déterminer  $a_t$  et  $b_t$ , il est nécessaire de déterminer  $\beta$  et  $\tau$  pour chaque temps de vieillissement. Pour ce faire, nous avons appliqué la méthode que nous appellerons "semi manuelle modifiée", qui s'inspire de la méthode semi manuelle mise au point par McKenna et O'Connell [O'Connell, 2002]. Dans cette méthode, la courbe correspondant au temps de vieillissement initial  $t_{a1}$  sert de point de départ. Pour le temps de vieillissement  $t_{a1}$ , le terme  $G_{01}$  ou  $J_{01}$  est connu d'après le balayage en déformation. Puis une procédure d'optimisation au sens des moindres carrés permet de déterminer  $\tau_{t_{a1}}$  et  $\beta_1$ , tels que l'écart entre  $\log G(t)$  et  $\log(G_{01} \exp(-\frac{t}{\tau_{t_{a1}}}))$  soit minimal.

La même procédure est appliquée pour les résultats obtenus à  $t_{a2}$ , temps de vieillissement supérieur. Elle permet de déterminer le couple  $(\tau_{t_{a2}}, \beta_2)$ .

Pour déterminer l'incertitude sur  $\beta$  liée à l'incertitude expérimentale (estimée à  $\pm 5\%$  sur l'ARES et  $\pm 10\%$  sur le DMTA), deux courbes enveloppes sont calculées à partir de la courbe expérimentale, l'une supérieure correspond aux valeurs expérimentales majorées par exemple de 5% et l'inférieures aux valeurs expérimentales minorées par exemple de 5%. L'incertitude moyenne sur  $\beta$  est évaluée à  $\pm 0,05$ . Cette valeur est considérée comme générale et ne sera donc pas rappelée par la suite.

Si aux incertitudes près,  $\beta$  peut être considéré comme constant alors:



$$a_t = \frac{\tau_{t_a}}{\tau_{t_{a1}}} \quad (4-7)$$

Où  $\tau_{t_{a1}}$  est le temps de retard ou de relaxation moyen initial et  $\tau_{t_a}$ , le temps de retard ou de relaxation pour un temps de vieillissement quelconque.

En revanche, si  $\beta$  n'est pas constant c'est la procédure suivante qui sera appliquée. Elle est détaillée comme suit:

On connaît,  $G_{01}$  ou  $J_{01}$ ,  $\beta$  et  $\tau_{t_{a1}}$  pour le temps de vieillissement initial, déterminés comme dans la méthode précédente. Gardant  $\beta$  constant, la meilleure correspondance avec les résultats du temps de vieillissement supérieur  $t_{a2}$  est déterminé, soit les paramètres  $G_{02}$  et  $\tau_{t_{a2}}$ . Le temps caractéristique ainsi déterminé permet de calculer la translation impliquée par l'augmentation du temps de vieillissement de  $t_{a2}$  à  $t_{a1}$ ,  $a_{t_{a1}} \rightarrow a_{t_{a2}}$ , comme

$$a_{t_{a1} \rightarrow t_{a2}} = \frac{\tau_{t_{a2}}}{\tau_{t_{a1}}} \text{ et } b_{t_{a1} \rightarrow t_{a2}} = \frac{G_{0t_{a2}}}{G_{0t_{a1}}}$$

Puis la procédure d'ajustement des paramètres  $\beta$  et  $\tau_{t_{a2}}$  est lancée à nouveau. A l'aide de ce nouveau facteur de forme  $\tau_{t_{a3}}$  et  $G_{03}$  sont déterminés pour un temps de vieillissement  $t_{a3}$ . Ainsi, sont calculés à nouveau les facteurs de translation.

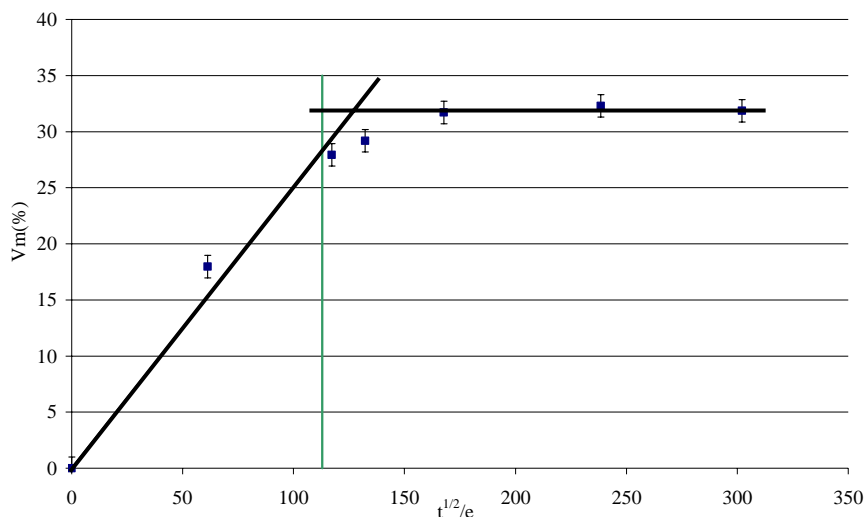
Par la suite, nous regrouperons l'ensemble de cette procédure sous le nom de méthode semi-manuelle modifiée.

## **4.2. Vieillissement dans l'huile essentielle de lavande: essais de fluage.**

L'huile essentielle de lavande est caractérisée par de hautes teneurs en linalool (un alcool de formule brute  $C_{10}H_{18}O$ ) et d'éthanoate de linalyle, l'ester de l'alcool précédent. Plus de 85 composés entrent dans la composition de cette huile, mais les autres composés sont présents en teneurs modérées et variables en fonction du type et de la provenance de la plante. L'huile essentielle utilisée par la suite est fournie par Sigma Aldrich et est extraite à 100% des fleurs de *Lavendula Angustifolia*.

Elle a été sélectionnée car elle est faiblement volatile (le fournisseur reporte une température d'ébullition de  $205^{\circ}C$ ), ce qui permet de réaliser des expériences de fluage en traction avec une évaporation négligeable. Les expériences seront par la suite toujours réalisées à  $1^{\circ}C$ , pour limiter au maximum l'évaporation du solvant lors des expériences.

L'étude en prise en masse permet d'estimer dans un premier temps les effets de l'immersion des échantillons. Les résultats obtenus à  $1^{\circ}C$  sur cinq échantillons sont représentés figure 4-19



**Figure 4-19: Courbe de prise en masse des échantillons immergés dans l'huile essentielle à 1°C**

Les échantillons de 2mm d'épaisseur utilisés pour cette étude présentent une augmentation de leur masse jusqu'à atteindre un palier, sur lequel la prise en masse  $V_m$  vaut  $33\% \pm 5\%$  au bout de 45h d'immersion. A saturation, les échantillons présentent donc une prise en masse modérée et les dimensions des échantillons montrent une augmentation de 30% environ.

Après 200h d'immersion, les échantillons sont retirés de leur milieu de vieillissement et laissés à désorber à 1°C jusqu'à obtenir une masse constante. La réversibilité du phénomène de diffusion est totale car la masse des échantillons après désorption diffère de 0,1% avec la masse initiale. Il est donc attendu que l'huile essentielle de lavande ait un effet de gonflement et de plastification de l'adhésif sans dégradation ou interaction avec l'adhésif silicone.

La superposition temps / temps de vieillissement est par la suite envisagée sur l'adhésif 7091 massique et des assemblages aluminium anodisé/ 7091 soumis à des essais de fluage.

#### **4.2.1. Fluage sur l'adhésif 7091 massique**

Les échantillons de dimensions  $25 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  sont disposés dans le montage en traction dès leur sortie du solvant. La température est abaissée à 1°C. L'ensemble est laissé à homogénéiser à la température pendant 10min. Puis la pré-tension est appliquée, puis la contrainte de 1000Pa. Un échantillon est sorti toutes les heures jusqu'à ce que le module  $E'$  mesuré lors du balayage en déformation soit constant pour deux temps de vieillissement successifs.

La fonction exponentielle allongée (notée KWW) est utilisée pour décrire les résultats obtenus en appliquant la méthode semi manuelle modifiée. La correspondance obtenue entre modèle et expérience est excellente, et la différence de comportement notable, comme le montre la figure 4-20

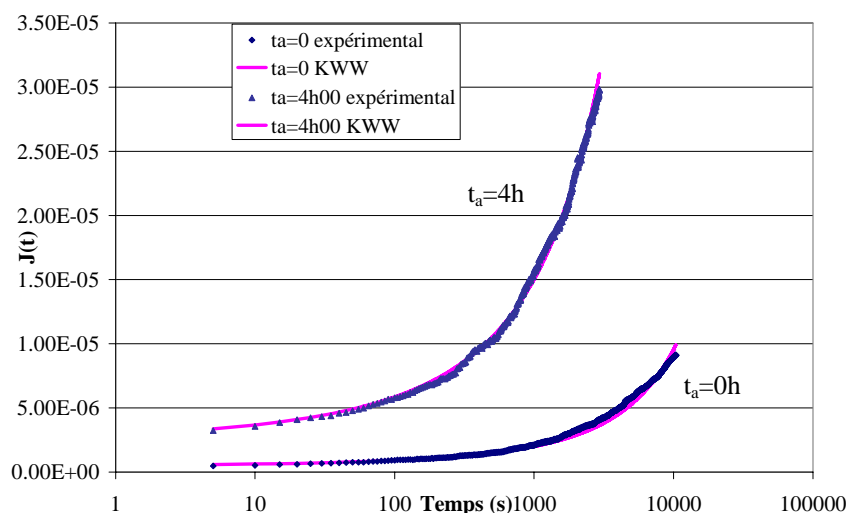


Figure 4-20: Comparaison modèle et courbes expérimentales pour deux temps de vieillissement

L'examen de la figure 4-20, représentant la variation de la complaisance en fonction du temps pour deux temps de vieillissement, montre que  $J_0$  augmente au cours du vieillissement. La complaisance en fluage étant l'inverse d'un module, on en déduit que le module élastique en traction de l'adhésif diminue avec le vieillissement. Cette constatation est relayée par les mesures de modules en traction lors des balayages en déformation.

Par ailleurs, les courbes représentant la complaisance en fluage en fonction du temps, sont décalées vers les temps plus courts lorsque le temps de vieillissement augmente. Donc, la diminution de la tenue mécanique de l'adhésif est liée à la diffusion du solvant, constatation relayée par les essais de fluage lors desquels la vitesse en fluage augmente avec le temps de vieillissement. En effet, si le réseau gonfle, la masse entre point de réticulation augmente, entraînant une diminution du module élastique sur le plateau caoutchoutique, selon l'équation 2-10. Expérimentalement, la valeur du module se stabilise après 4h00 d'immersion signe que la saturation est atteinte.

Cette valeur est en bon accord avec les mesures de prise en masse. Sur la figure 4-19, le trait vertical représente la saturation mesurée d'après les essais de fluage, soit un temps de 4h00 pour une épaisseur de 1mm.

La fonction exponentielle allongée est utilisée pour décrire les résultats en appliquant la méthode semi-manuelle modifiée. Le tableau 4-2 présente de manière exhaustive les résultats obtenus. Comme attendu, le gonflement se traduit par une diminution du temps de retard moyen  $\tau$ , suivi par une stabilisation lorsque la tenue mécanique est elle aussi stabilisée.

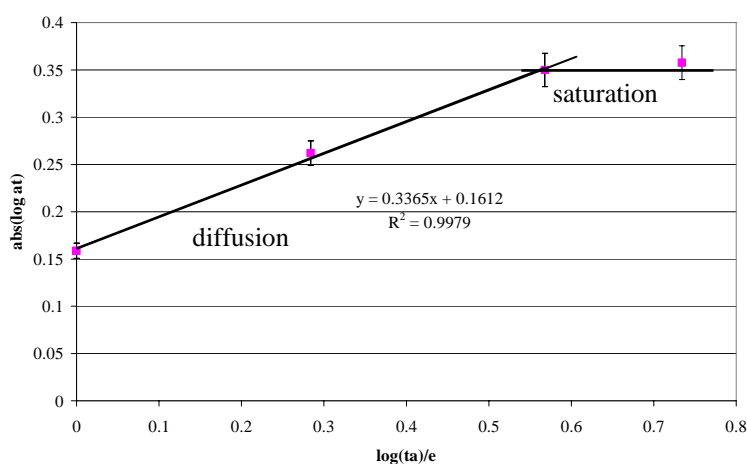
Temps de vieillissement (h)	E' (Pa)	Fonction KWW		
		at	$\beta$	$\tau$ (s)
0	$1,89.10^6 \pm 0,19.10^6$		0,311	339
1	$5,54.10^5 \pm 0,55.10^5$	0,693	0,300	235
2	$4,70.10^5 \pm 0,47.10^5$	0,546	0,305	185
4	$3,85.10^5 \pm 0,38.10^5$	0,448	0,305	152
6	$4,00.10^5 \pm 0,40.10^5$	0,437	0,305	148
24	$3,99.10^5 \pm 0,40.10^5$			

**Tableau 4-2: Récapitulatif des résultats obtenus lors de l'immersion d'éprouvettes massiques dans l'huile essentielle de lavande**

La diffusion et le gonflement par un solvant ont pour effet d'accélérer les phénomènes de relaxation moléculaire, comme le montre la diminution de  $\tau$  dans le tableau 4-2. Ces phénomènes ne modifient pas la polymolécularité, donc la distribution des temps de retard est conservée, c'est pourquoi le paramètre  $\beta$  ne varie pas avec  $t_a$ , aux incertitudes près. Rappelons-le, ces incertitudes ont été estimées à  $\pm 0,05$ .

La superposition temps / temps de vieillissement permet de calculer une vitesse de vieillissement. Considérant que  $\beta$  est constant, il est possible de tracer la courbe  $|\log(a_t)| = f(\log(t_a))$ . On obtient une droite, dont la pente est une vitesse de vieillissement  $\mu$ .

Le phénomène étudié étant la diffusion, l'épaisseur joue un rôle capital dans les résultats obtenus. C'est pourquoi, nous avons décidé de garder un formalisme proche de celui utilisé en diffusion, et de tracer  $\log(t_a)/e$ ,  $e$  étant l'épaisseur de l'échantillon, en concordance avec  $\sqrt{t}/e$  en diffusion. La courbe alors obtenue et permettant de calculer la vitesse de vieillissement est représenté figure 4-21:



**Figure 4-21: Calcul de la vitesse de vieillissement**

Lors de l'immersion d'échantillons d'adhésif 7091 massiques dans l'huile essentielle de lavande, une vitesse de vieillissement peut être calculée avec un excellent coefficient de corrélation. Elle vaut  $0,34 \pm 0,05$ .

Le caractère prédictif de la superposition temps / temps de vieillissement est applicable dans ce cas, bien qu'il ne soit pas utilisable dans ce cas compte tenu de la rapidité des phénomènes envisagés.

#### 4.2.2. Fluage sur les assemblages aluminium 2017A/ adhésif 7091

De la même manière, cinq assemblages en simple recouvrement ont été immergés à 1°C dans l'huile essentielle. Des échantillons ont été sortis régulièrement, puis testés en fluage à 1°C. La pré-tension appliquée est de 0,07mm.

Les résultats expérimentaux ont été modélisés avec la fonction exponentielle allongée et la méthode semi manuelle modifiée. Les résultats caractéristiques obtenus sont exposés figure 4-22

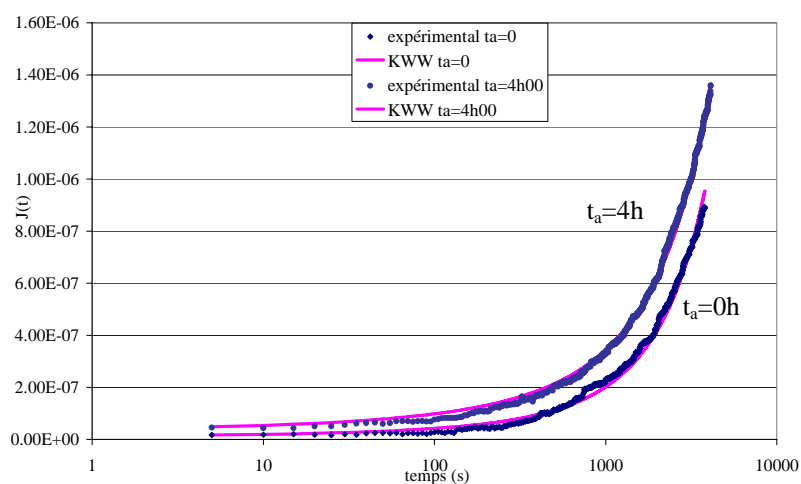


Figure 4-22: Comparaison modèle et courbes expérimentales pour deux temps de vieillissement

L'examen de la figure 4-22 montre que  $J_0$  augmente au cours du vieillissement, donc le module mécanique apparent de l'assemblage diminue au cours du vieillissement. Cette constatation est confirmée par les mesures de modules apparents lors des balayages en déformation.

Par ailleurs, les courbes représentant la complaisance en fluage en fonction du temps, sont décalées vers les temps plus courts lorsque le temps de vieillissement augmente. Ceci signifie que le matériau qui devient plus souple au cours du vieillissement, présente une vitesse de fluage supérieure.

Il semble néanmoins que les décalages aussi bien verticaux qu'horizontaux soient plus faibles en assemblages qu'en massique. Il est très probable que ce soit en partie dû au caractère apparent du module et donc de la complaisance calculée. En effet, le module apparent mesuré pour des assemblages est très élevé par rapport à celui mesuré en massique, conduisant donc à des complaisances plus faibles et donc des écarts de complaisance plus faibles entre deux temps de vieillissement.

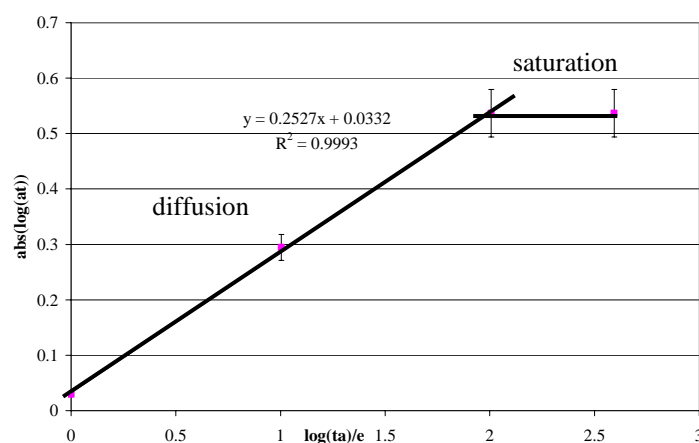
Le tableau 4-3 présente un résumé des résultats obtenus. Dans ce tableau, le module  $E'$  apparent mesuré lors du balayage en déformation préalable au fluage diminue avec le temps de vieillissement. Puis après 4h00 d'immersion l'ensemble des valeurs se stabilise, signe que la saturation est atteinte. La déformation moyenne de même que la contrainte moyenne mesurée lors de l'essai tient compte de tous les modes de sollicitation (I, II et III) rencontrés dans un assemblage en simple recouvrement. Dès lors, on peut envisager que les différents types de contraintes varient de manière aléatoire les uns par rapport aux autres lors du vieillissement. C'est pourquoi, il est impossible de comparer les résultats obtenus grâce à une sollicitation pure en massique et sous l'effet d'une sollicitation complexe en assemblages.

L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le tableau 4-3

Temps de vieillissement (h)	$E'$ apparent (Pa)	Fonction KWW		
		$ \log a_t $	$\beta$	$D_0$ (Pa <sup>-1</sup> )
0	$7,54.10^7 \pm 0,76.10^7$		0,406	$1,33.10^{-8}$
1	$5,44.10^7 \pm 0,54.10^7$	0,023	0,426	$1,84.10^{-8}$
2	$2,64.10^7 \pm 0,26.10^7$	0,294	0,447	$3,79.10^{-8}$
4	$1,64.10^7 \pm 0,16.10^7$	0,535	0,469	$6,10.10^{-8}$
6	$1,60.10^7 \pm 0,16.10^7$	0,540	0,470	$6,25.10^{-8}$

**Tableau 4-3: Résultats obtenus sur des assemblages en simple recouvrement lors de l'immersion dans l'huile essentielle de lavande**

La courbe représentant  $\log(a_t)$  en fonction de  $\log(t_a)/e$  obtenue est représentée figure 4-23



**Figure 4-23: Résumé des résultats obtenus et calcul de la vitesse de vieillissement**

Les essais de fluage en assemblages permettent de calculer une vitesse de vieillissement, car aux incertitudes près  $\beta$  est constant pour tous les temps de vieillissement. D'après la figure 4-23,  $\mu = 0,26 \pm 0,05$ . Il est dès lors tentant de comparer cette vitesse à celle calculée par la même procédure sur des échantillons massiques. Mais, de même qu'une vitesse de vieillissement n'est pas calculable lors de brusques variations de  $\beta$ , il semble que les vitesses obtenues avec des valeurs de  $\beta$  différentes ne soient pas comparables. Or, lors des

essais avec des échantillons massiques, nous avons utilisé  $\beta = 0,305 \pm 0,05$ , pour des échantillons en assemblages il vaut  $\beta = 0,447 \pm 0,05$ . Ces deux valeurs étant différentes, nous avons choisi de ne pas comparer les valeurs des vitesses de vieillissement.

Ces résultats montrent que la superposition temps / temps de vieillissement est applicable à des adhésifs sous forme d'assemblages, et permet de calculer une vitesse de vieillissement avec une bonne corrélation entre les points expérimentaux.

### 4.3. Vieillissement dans le cyclohexane: essais de relaxation

Dans ce paragraphe, la superposition temps / temps de vieillissement est appliquée en relaxation. Le phénomène étudié ici est l'exsudation d'adjuvants entraînant la rigidification du matériau.

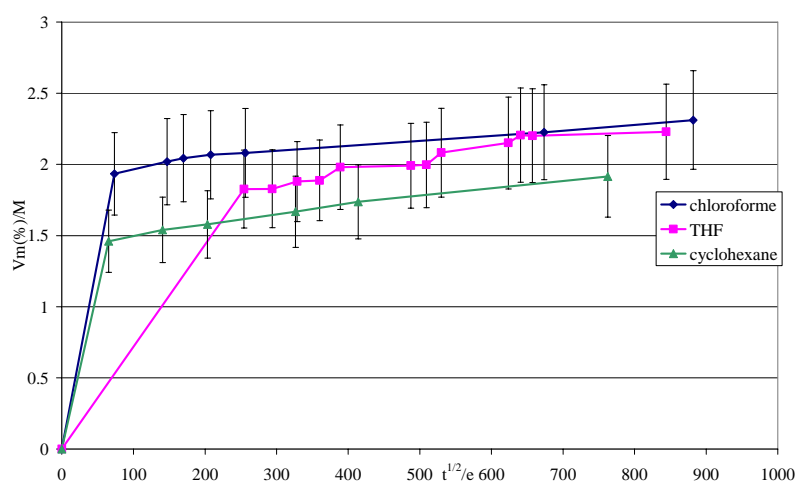
Le choix du cyclohexane a été réalisé par le calcul du paramètre de Flory-Huggins  $\chi_{12}$ . Le paramètre de solubilité du polydiméthyl siloxane (PDMS) a été estimé par la méthode de Small [Small, 1953].

Les calculs ont été menés dans le paragraphe de synthèse bibliographique, et donnent  $\delta_2 = 16,7 \text{ MPa}^{1/2}$ . Les paramètres de solubilité des milieux de vieillissement potentiels sont extraits de l'équation d'Hansen [Van Krevelen, 1990]. Un solvant est considéré comme un bon milieu de vieillissement si  $0 < \chi_{12} < 0,2$ , signifiant soit gonflement de l'adhésif ponté soit lessivage de toutes molécules solubles. Le tableau 4-4 rappelle les valeurs de  $\delta_1$  des solvants envisagés pour cette partie.

Solvant	Chloroforme	TetraHydroFurane (THF)	Cyclohexane
$\delta (\text{MPa}^{1/2})$ à 25°C	18,8	19,5	16,7
$\chi_{12}$	0,19	0,13	0,00
Masse molaire M (g.mol <sup>-1</sup> )	119,38	72,11	84,16

**Tableau 4-4: Propriétés comparées du cyclohexane, THF et chloroforme considérés comme des milieux de vieillissement**

Les effets de ces milieux ont été estimés grâce, dans un premier temps, à la valeur de la prise en masse à saturation,  $V_m$ , puis, après stabilisation, à une étude en désorption qui vise à mettre en évidence les phénomènes irréversibles dus au solvant. Les solvants étant très volatils, les pesées doivent être réalisées le plus rapidement (5min hors du milieu de vieillissement maximum) afin que l'évaporation soit aussi négligeable que possible. Même si l'évaporation a été réduite, elle n'est pas nulle conduisant à des incertitudes estimées à 15%.



**Figure 4-24: Courbe de prise en masse d'échantillons immergés dans le cyclohexane, le THF, le chloroforme**

Afin de comparer les effets des trois solvants, nous avons choisi de normaliser les valeurs de prise en masse  $V_m(\%)$  par la masse molaire ( $M$ ). Cette action donne accès à la quantité intrinsèque de solvant ayant diffusé dans l'adhésif. Ainsi, cette opération permet de conclure qu'à saturation la même quantité de solvant a diffusé dans l'adhésif, comme le montre le graphe figure 4-24, représentant  $V_m/M$  en fonction de  $\sqrt{t}/e$ , où  $e$  est l'épaisseur des échantillons.

Après 700h d'immersion dans les solvants à 25°C, les dimensions des échantillons ont varié. Dans le cyclohexane par exemple, elles ont été multipliées par 2,5. Tous les échantillons sont laissés en atmosphère ambiante pour permettre l'évaporation du solvant absorbé par l'échantillon. Après 700h, la masse des échantillons est stable et comparée à la masse avant immersion. La masse des échantillons est diminuée de  $13,8\% \pm 0,2\%$  quel que soit le solvant envisagé. Dans la suite de l'étude, parce que le comportement à la diffusion des trois solvants envisagés est identique et que le paramètre de solubilité du cyclohexane est le plus proche de zéro, c'est le cyclohexane qui a été retenu pour l'étude du vieillissement d'échantillons massiques et en joints.

Cette perte de masse indique clairement le départ de molécules vers le solvant. D'après les calculs de paramètres de Flory Huggins, il est cohérent d'émettre comme hypothèse le départ de petites molécules de PDMS, au pouvoir plastifiant. Afin de déterminer la nature exacte des molécules, une analyse RMN  $^1\text{H}$  du cyclohexane ayant servi à l'étude de prise en masse a été réalisée au laboratoire LPCP de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Les résultats confirment la présence de silicone au sein du solvant. Cette présence se manifeste par l'apparition d'un singulet à 0,08ppm correspondant aux protons du groupement  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  et à 0,06ppm pour les groupements  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  [Baquay, 2004].



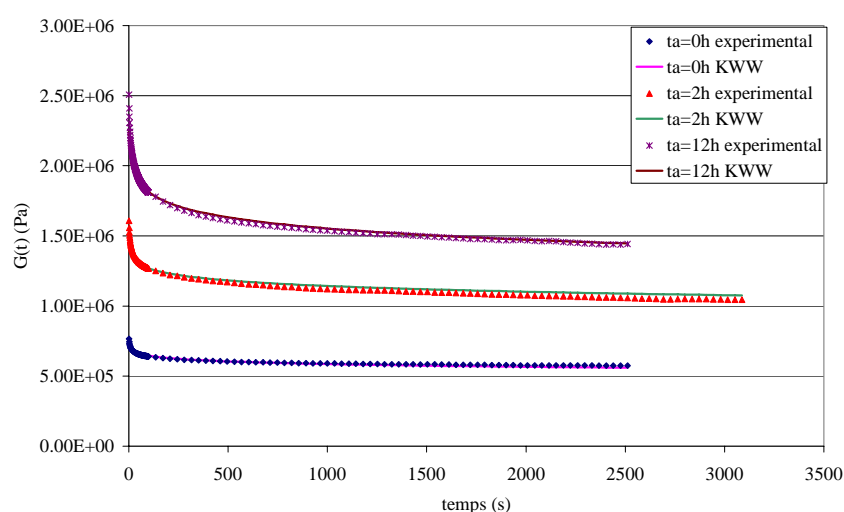
Ce que l'on attend de la superposition temps / temps de vieillissement sur des essais de relaxation est de mettre en évidence une augmentation progressive des propriétés mécaniques liée à la perte progressive de petites molécules.

Les expériences envisagées portent sur des échantillons d'adhésif massique et sur des assemblages circulaires aluminium anodisé/ adhésif 7091 lors d'essais de relaxation.

#### 4.3.1. Echantillons massiques

Si les échantillons sont testés en relaxation dès leur sortie du solvant, le solvant s'évapore pendant l'essai, faussant alors les résultats. Pour suivre l'exsudation des plastifiants hors du polymère, les essais en fluage ont donc été réalisés une fois l'échantillon désorbé. Les échantillons sont sortis du solvant, et laissés à température ambiante pendant 48h. Ce délai permet d'obtenir une masse constante sur 24h, assurant une évaporation totale du solvant.

Les éprouvettes de dimensions  $2,6 \times 12,5 \times 27 \text{ mm}^3$  destinées aux essais de relaxation en torsion rectangulaire ont subi le protocole de désorption ci-dessus. Les courbes de relaxation sont modélisées par la fonction Kolrausch Williams et Watts, et la concordance modèle résultats expérimentaux est bonne comme le montre la figure 4-25:



**Figure 4-25: Comparaison des résultats et de la fonction KWW pour différents temps de vieillissement**

La figure 4-25 montre une augmentation très importante de  $G_0$  avec le temps de vieillissement. Le tableau 4-5 réunit la valeur des paramètres de la fonction KWW ainsi que la variation du module  $G'$  mesuré lors du balayage en déformation. Rappelons que  $G'$  est assimilé à  $G_0$ , paramètre de la fonction KWW, lors des calculs:

Temps de vieillissement (h)	G' (Pa)	Fonction KWW	
		$ \log(a_t) $	$\beta$
0	$1,01.10^6 \pm 0,05.10^6$		0,150
2	$1,13.10^6 \pm 0,05.10^6$	1,161	0,150
6	$1,67.10^6 \pm 0,08.10^6$	1,824	0,151
11	$3,23.10^6 \pm 0,16.10^6$	2,036	0,152
20	$6,51.10^6 \pm 0,33.10^6$	2,337	0,135
48	$6,10.10^6 \pm 0,33.10^6$	2,319	0,130
720	$5,70.10^6 \pm 0,33.10^6$	2,337	0,130

**Tableau 4-5: Résumé des résultats obtenus par la méthode superposition temps / temps de vieillissement pour des échantillons massiques immergés dans le cyclohexane**

La rigidification progressive de l'adhésif est clairement identifiée par l'augmentation du module en cisaillement mesuré lors du balayage en déformation. Ces modifications sont liées à la perte progressive de petites molécules parfaitement identifiées en RMN et qui jouent un rôle plastifiant. Par conséquent si ces molécules sont exsudées, le réseau caoutchoutique rétrécit et la masse entre points de réticulation diminue, entraînant une augmentation de G'. Par ailleurs, les interactions polymère / polymère sont plus nombreuses, phénomène allant dans le sens d'une augmentation de la cohésion du réseau. Enfin, le module se stabilise après 20h d'immersion. L'exposant  $\beta$  est constant tout au long du processus.

Comment expliquer cette constance de  $\beta$ , alors que le départ de molécules réduit la distribution des temps de retard? L'hypothèse avancée est double. Premièrement, on peut penser que la contribution des faibles masses à la distribution globale des temps de retard est faible. La modification de la distribution engendrée par leur départ serait alors insensible. La deuxième hypothèse, basée sur l'étude de He et coll. [He, 2004], est liée à l'expérience de relaxation elle-même. En effet, dans leur article, ils montrent que les essais de relaxation sont peu sensibles à une variation de polydispersité, ce qui pourrait expliquer la constance de  $\beta$ , malgré le départ de petites molécules.

Il est donc possible de calculer une vitesse de vieillissement en traçant  $\log(t_a)/e$  en fonction de  $|\log a_t|$ , comme le montre la figure 4-26.

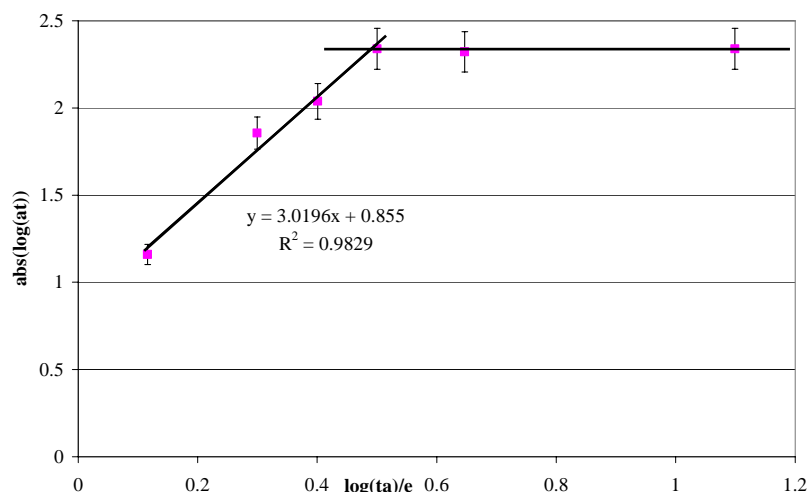


Figure 4-26: Calcul d'une vitesse de vieillissement

Cette vitesse de vieillissement correspond à la cinétique d'exsudation des PDMS de faible masse et à l'augmentation des interactions polymère-polymère. On trouve  $\mu = 3,02 \pm 0,08$

#### 4.3.2. Essais de relaxation sur des assemblages circulaires Aluminium/ Adhésif 7091

Le même protocole d'immersion désorption est appliqué aux éprouvettes destinées aux essais de relaxation en assemblages de torsion circulaire. Une fois la procédure de placement réalisée, les échantillons sont laissés dans l'appareil pendant 1h00, puis la déformation de 1% est appliquée.

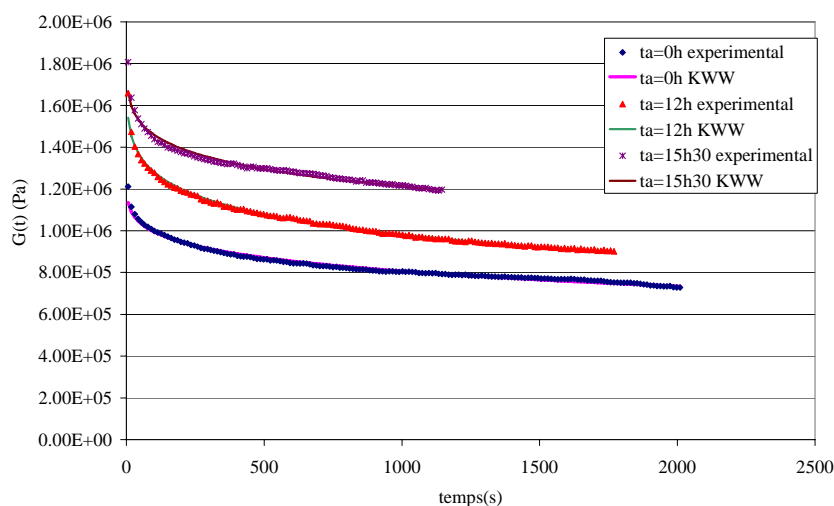


Figure 4-27: Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle de KWW pour différents temps de vieillissement

Les courbes de relaxation sont modélisées par la fonction KWW. Toutes les grandeurs associées à ces essais sont regroupées dans le tableau 4-6

Temps de vieillissement (h)	G' (Pa)	Fonction KWW	
		$ \log a_t $	$\beta$
0	$1,25.10^6 \pm 0,06.10^6$		0,241
2	$1,25.10^6 \pm 0,06.10^6$	0,000	0,240
6	$1,37.10^6 \pm 0,06.10^6$	0,044	0,200
10	$1,55.10^6 \pm 0,07.10^6$	0,277	0,276
12	$1,91.10^6 \pm 0,09.10^6$	0,516	0,280
13	$2,00.10^6 \pm 0,10.10^6$	0,499	0,290
15,5	$2,00.10^6 \pm 0,10.10^6$	0,500	0,292

**Tableau 4-6: Résultats obtenus lors de la relaxation d'assemblages circulaires immergés dans le cyclohexane**

Les courbes représentées figure 4-27, montrent la bonne concordance de la fonction KWW et des résultats expérimentaux, de même que la manifestation physique des  $a_t$ .

Le tableau 4-6 met en évidence un phénomène en plusieurs étapes. Dans une première étape, le lessivage n'a pas lieu, et aux incertitudes près,  $|\log a_t|$  reste constant. Ce phénomène peut être attribué à l'existence de contraintes normales au sein du joint. En effet, rappelons que le gonflement de l'adhésif dans le cyclohexane est très important (multiplication par 2,5 des dimensions), et doit donc mener à l'apparition de contraintes normales. Ces contraintes de compression ont pour effet un blocage du phénomène de lessivage. Ce résultat n'est pas surprenant puisque comme détaillé dans la synthèse bibliographique, la mise sous contrainte d'un joint affecte sa durabilité. L'exemple cité alors concernait l'application de contraintes de traction qui avaient pour effet une forte accélération des phénomènes de diffusion. Ainsi, à contrario, les contraintes de compression ralentissent la diffusion dans le joint.

Pour des temps de vieillissement compris entre 10h00 et 12h00, le lessivage a lieu, et une vitesse de vieillissement peut être déterminée. Sur la figure 4-28, on trouve  $\mu=1,39 \pm 0,05$ . Puis une fois le lessivage terminé, une stabilisation apparaît. Les deux dernières étapes sont identiques à celles rencontrées dans l'étude en massique.

Si les vitesses de vieillissement déterminées pour des échantillons massiques et en assemblages étaient comparables, on constaterait probablement que la vitesse de vieillissement en assemblages est inférieure à celle obtenue pour des échantillons massiques, dues ici encore à l'existence de contraintes de compression au sein du joint.

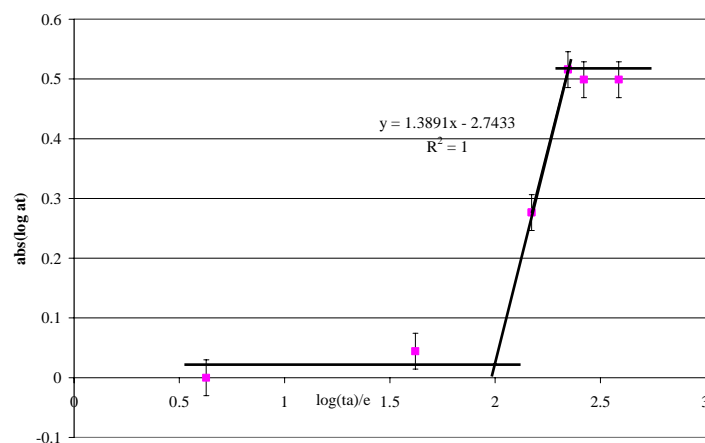


Figure 4-28: Calcul d'une vitesse de vieillissement pour des assemblages immergés dans le cyclohexane

L'étude en massique montre que la relaxation permet de mettre en évidence le vieillissement physique par migration d'adjuvants.

De plus, les résultats en joints, sont très intéressants et prometteurs puisqu'ils permettent de relier la cinétique de lessivage aux contraintes de confinement des structures. Dans le cas présent, il s'agit de contraintes de compressions liées au gonflement.

#### 4.4. Vieillissement dans une solution d'acide nitrique diluée

La première étape est une étude en prise en masse. Cinq échantillons sont immergés dans une solution d'acide nitrique à 5% fraîchement préparée et changée tous les deux jours. Les résultats obtenus sont représentés figure 4-29

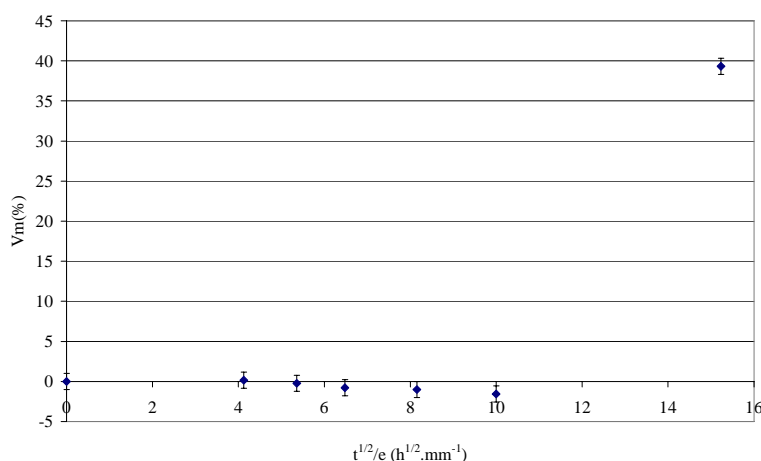
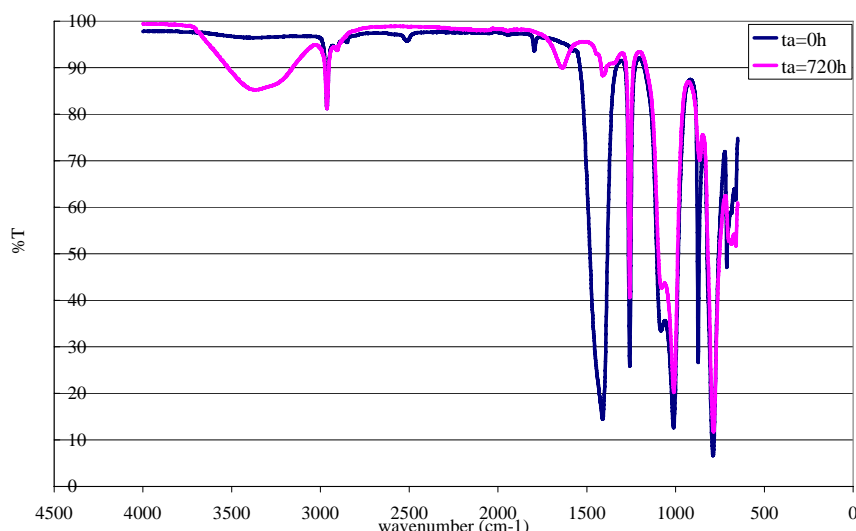


Figure 4-29: Variation de la masse d'échantillons immergés dans une solution d'acide nitrique à 5% en volume

Cette étude met en évidence deux étapes distinctes. Dans une première étape, la masse diminue légèrement de  $1,0 \pm 0,2\%$ . L'épaisseur reste constante. Puis, suite à un nouveau processus, la masse augmente rapidement, pour atteindre une hausse de 40%. Cette prise en masse s'accompagne d'une augmentation importante de l'épaisseur des échantillons. Cette forte augmentation ne peut s'expliquer par une diffusion suivie d'un gonflement réversible puisqu'elle n'apparaît qu'après un mois d'immersion. Il est donc probable, qu'elle soit la

conséquence d'un remplissage de micro cavités ou vides dus à la dégradation du réseau polymérique. Afin de valider cette hypothèse, une étude infra rouge en universal ATR et un suivi des propriétés thermomécaniques au cours du vieillissement ont été réalisés.

L'étude infra rouge vise à mettre en évidence les changements de structure chimique qui interviennent lors du vieillissement. Les spectres comparés de l'adhésif à  $t_a=0h$  et à  $t_a=720h$ , sont représenté figure 4-30:



**Figure 4-30: Spectres infrarouge comparés entre un échantillon neuf et après 720h d'immersion**

Pour plus de facilité, les bandes caractéristiques des silicones sont détaillées dans le tableau 4-7:

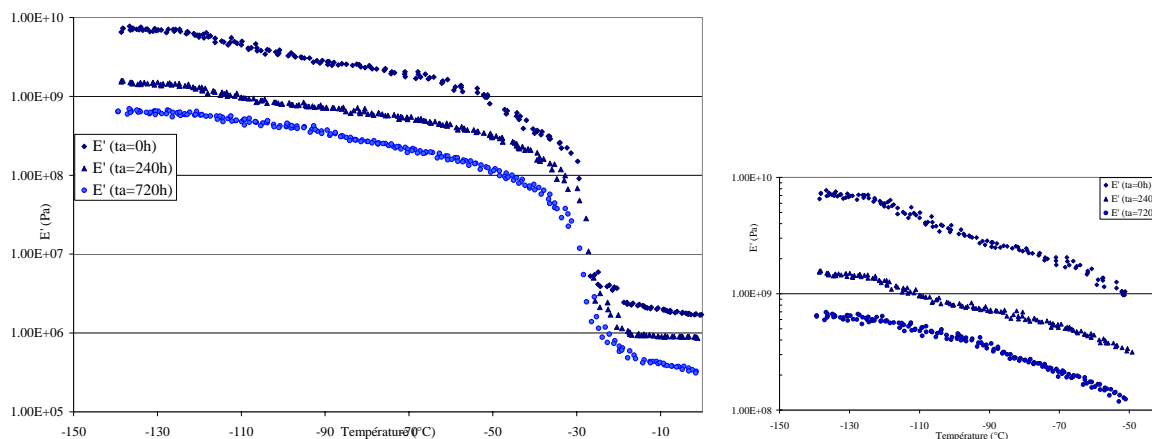
Liaison	Bande caractéristique
SiCH <sub>3</sub>	1258cm <sup>-1</sup> , 765cm <sup>-1</sup>
SiOSi	bande complexe vers 1100 cm <sup>-1</sup>
SiH	2280-2050 cm <sup>-1</sup>
SiCH <sub>2</sub>	1250-1200cm <sup>-1</sup> , 760-670 cm <sup>-1</sup>

**Tableau 4-7: Bandes infra rouge caractéristiques des silicones**

Les spectres représentés sur la figure 4-30, montrent que les bandes associées aux silicones sont peu modifiées. Ce résultat signifie que la quantité effective de groupement siloxane dans le réseau est peu modifiée. Il n'y a donc pas départ de groupements siloxane dans la solution. Ces spectres en revanche montrent une diminution forte des bandes à 2499, 1790, 1407, 873 et 710cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont toutes attribuables au carbonate de calcium qui entre dans la composition de l'adhésif 7091. Ce dernier en tant que base faible est donc consommé via une réaction acide base avec l'acide nitrique.

Par ailleurs, une bande apparaît à 1629cm<sup>-1</sup>. Or, dans ONO<sub>2</sub>, les bandes de vibration de la liaison N=O sont situées entre 1640 et 1620 cm<sup>-1</sup> et 1300-1250cm<sup>-1</sup> [Bellamy, 1975]. La seconde bande étant commune avec le carbonate, elle ne permet pas de conclure. En revanche, la bande à 1629 cm<sup>-1</sup>, met en évidence la diffusion d'acide nitrique dans le réseau après 720h de vieillissement.

En complément, les propriétés thermomécaniques de  $-140^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$  sont mesurées pour différents temps de vieillissement: 0, 240 et 720h pour une pulsation de  $1\text{rad.s}^{-1}$ . La déformation appliquée lors de l'essai est variable en fonction de la température selon le schéma suivant: 0,02% entre  $-140^{\circ}\text{C}$  et  $-100^{\circ}\text{C}$ , puis 0,5% entre  $-100^{\circ}\text{C}$  et  $-40^{\circ}\text{C}$  et enfin 1% jusqu'à  $20^{\circ}\text{C}$ . La variation du module  $E'$  en fonction de la température est représentée figure 4-31(a) et (b):



**Figure 4-31: (a) Propriétés thermomécaniques en traction comparées pour différents temps de vieillissement (b) Zoom sur la  $T_{\alpha}$**

A très basse température, la  $T_{\alpha}$  n'est pas clairement identifiable. Ce fait est à attribuer au système de serrage qui, sur le DMTA, ne permet pas de réaliser un serrage variable avec la température. Dès que l'échantillon est très rigide, il glisse entre les mors. Une inflexion est cependant lisible aux alentours de  $-100^{\circ}\text{C}$  pour les temps de vieillissement 0 et 240h. Cette inflexion disparaît après 720h de vieillissement, sans modification de la température de la relaxation associée à la fusion. Ceci semble indiquer une diminution de la quantité de matière amorphe après 720h de vieillissement, liée à une dégradation et/ou modification chimique du réseau par l'acide nitrique.

Les silicones RTV neufs et dégradés présentent des réponses viscoélastiques particulières. Les différences majeures concernent le niveau des plateaux caoutchoutique (valeur de  $G'$  pour  $T = 20^{\circ}\text{C}$  plus faible pour le produit dégradé) et semi-cristallin. Ces deux informations peuvent révéler un affaiblissement très prononcé des zones amorphes du polymère. En particulier, l'affaiblissement du plateau caoutchoutique démontre que l'échantillon dégradé possède une densité de réticulation beaucoup plus faible, comme le montre la figure 4-32:

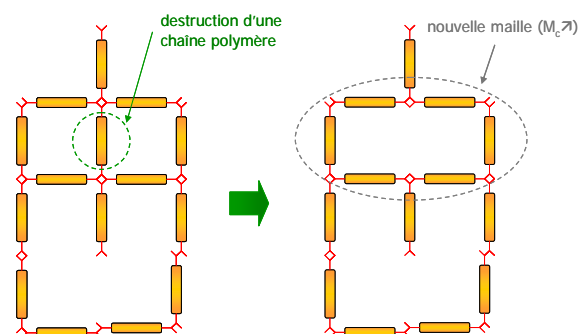


Figure 4-32: Influence du vieillissement chimique sur  $M_c$

Or, d'après Treloar,

$$G' = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (4-8)$$

Où  $\rho$  est la masse volumique du polymère,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue en K et  $M_c$  la masse critique entre points de réticulation. Donc la destruction d'une chaîne entraîne une augmentation de  $M_c$  et par là même une diminution de  $G'$ , ou de  $E'$ .

En résumé, l'action de la solution d'acide nitrique semble double. Elle entraîne la perte des charges de renfort qu'est le carbonate de calcium et elle dégrade progressivement le réseau siloxane.

Ces deux étapes sont-elles mesurables par la superposition temps / temps de vieillissement?

#### 4.4.1. Etude en massique

L'étude en fluage en traction s'est révélée impossible à réaliser car l'évaporation trop importante au cours de l'expérience donne des courbes à la forme particulière, non exploitable. L'aspect caractéristique de ces courbes est présenté figure 4-33 après 175h de vieillissement:

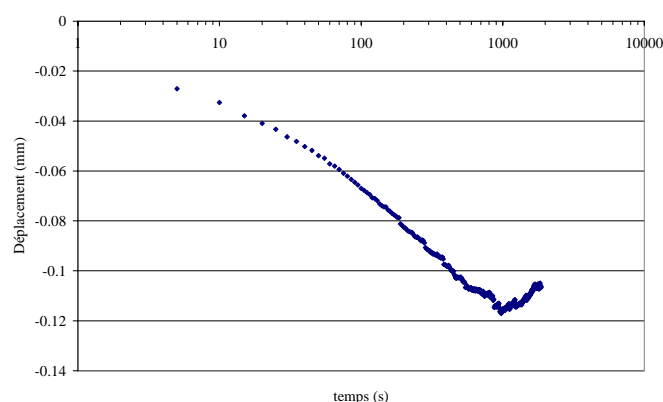


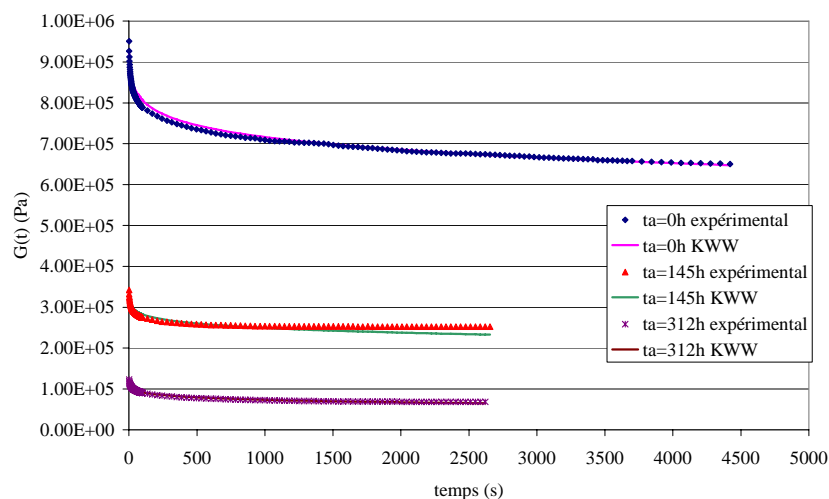
Figure 4-33: Courbe de fluage déplacement=f(temps) avec évaporation

En revanche, en relaxation sur des échantillons sollicités en torsion rectangulaire, l'évaporation est plus faible et n'apparaît qu'après un certain temps. C'est pourquoi, seule cette étude sera réalisée.



Plusieurs échantillons sont donc immergés dans une solution d'acide nitrique à 5% fraîchement préparée, et cette solution est renouvelée tous les deux jours. Un échantillon est sorti régulièrement de la solution et testé à 25°C.

Les essais de relaxation réalisés pour trois temps de vieillissement sont présentés figure 4-34:



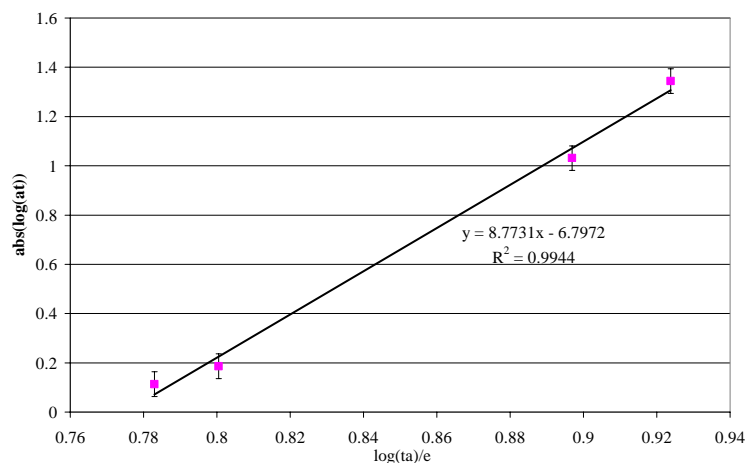
**Figure 4-34: Comparaison des courbes expérimentales et des modèles pour différents temps de vieillissement**

La diminution des propriétés mécaniques est visible sur la valeur de  $G'$ , collectée pour différents temps de vieillissement dans le tableau 4-8. De même la variation des  $a_t$ , obtenus par application de la fonction KWW et listés dans le tableau 4-8, est importante. Il apparaît une chute des propriétés mécaniques. Reste à déterminer, si pour ces échantillons deux étapes distinctes, ayant chacune une vitesse de vieillissement différente, apparaissent sur le graphique de détermination de  $\mu$ .

Temps de vieillissement (h)	$G' \text{ (Pa)}$	Fonction KWW	
		$ \log a_t $	$\beta$
0	$1,07.10^6 \pm 0,05.10^6$		0,140
130	$5,95.10^5 \pm 0,30.10^5$	0,113	0,160
145	$2,80.10^5 \pm 0,14.10^5$	0,186	0,159
264	$2,31.10^5 \pm 0,11.10^5$	1,031	0,154
312	$1,40.10^5 \pm 0,07.10^5$	1,344	0,180

**Tableau 4-8: Résultats obtenus en relaxation sur des échantillons massiques en vieillissement dans l'acide nitrique**

Rassemblées sur une courbe, ces données donnent accès à une vitesse de vieillissement unique, comme le montre la figure 4-35



**Figure 4-35: Compilation des résultats et calcul de la vitesse de vieillissement**

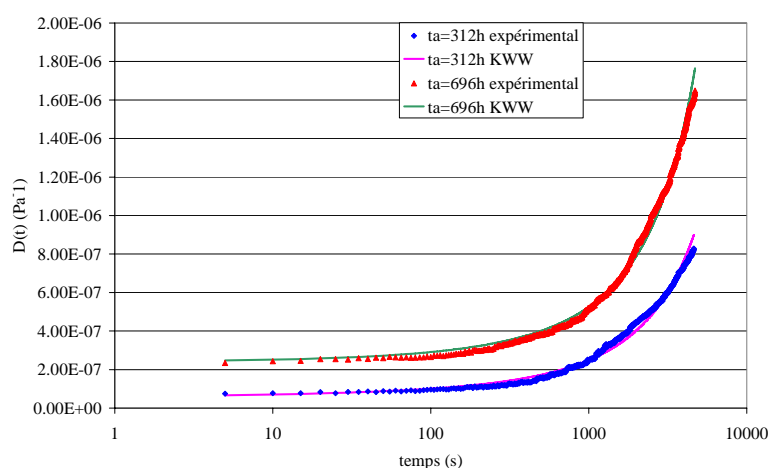
Des temps de vieillissement supérieurs ne peuvent être investigués car les échantillons, trop gonflés, ne peuvent plus être disposés dans le montage de torsion rectangulaire et donc être testés. La seule étape de vieillissement prise en compte semble être la consommation du carbonate de calcium sans variation d'épaisseur.

La vitesse de vieillissement  $\mu$  est calculée et  $\mu=8,8$ . Cette valeur est très importante. Cette forte vitesse est liée à la rapidité des réactions acide-base qui sont considérées comme immédiates.

Les phénomènes décrits ci-dessus, affectent-ils de la même manière les propriétés des assemblages collés? Pour répondre à cette question, la même procédure que pour les échantillons massiques est appliquée à des échantillons en simple recouvrement puis en circulaire.

#### **4.4.2. Echantillons simple recouvrement: essais de fluage**

Des échantillons en simple recouvrement sont immergés dans la solution d'acide nitrique fraîchement préparée et toujours changée tous les deux jours. Les résultats caractéristiques sont présentés figure 4-36:



**Figure 4-36: Résultats obtenus lors de l'immersion d'assemblages en simple recouvrement dans l'acide nitrique à 5%**

La figure 4-36 montre que, d'une part  $J_0$  augmente avec le temps de vieillissement, signe d'une diminution du module élastique et d'autre part que les courbes de fluage subissent une translation vers les temps plus courts lorsque le temps de vieillissement augmente, ce qui signifie que le matériau est plus souple. L'ensemble des résultats expérimentaux et des calculs réalisés à l'aide de la fonction KWW sont résumés dans le tableau 4-9

Temps de vieillissement (h)	Fonction KWW			
	$E'$ (Pa)	$ \log a_t $	$\beta$	$J_0$ (Pa <sup>-1</sup> )
0	$4,66.10^7 \pm 0,47.10^7$		0,400	$2,14.10^{-8}$
48	$3,88.10^7 \pm 0,39.10^7$	0,204	0,481	$2,58.10^{-8}$
96	$3,00.10^7 \pm 0,30.10^7$	0,366	0,394	$3,33.10^{-8}$
192	$2,05.10^7 \pm 0,21.10^7$	0,439	0,459	$4,87.10^{-8}$
312	$1,77.10^7 \pm 0,18.10^7$	0,507	0,408	$5,65.10^{-8}$
480	$7,08.10^6 \pm 0,71.10^6$	0,761	0,552	$1,41.10^{-7}$
696	$4,19.10^6 \pm 0,42.10^6$	1,098	0,602	$2,38.10^{-7}$
792	$2,70.10^6 \pm 0,27.10^6$	1,337	0,596	$3,70.10^{-7}$
960	$1,73.10^6 \pm 0,17.10^6$	1,504	0,658	$5,78.10^{-7}$

**Tableau 4-9: Résultats obtenus pour des assemblages en simple recouvrement sollicités en fluage lors du vieillissement dans l'acide nitrique**

Aux vues des résultats présentés dans le tableau 4-9, il apparaît deux parties distinctes. Dans la première partie, pour des temps de vieillissement inférieurs à 312h,  $\beta$  varie peu et reste proche de sa valeur initiale, soit  $0,400 \pm 0,05$ . Il est donc possible, pour ces temps de vieillissement de calculer une vitesse de vieillissement. Elle est égale à 0,108 et le coefficient de corrélation est excellent à  $r^2=0,970$ .

Dans une seconde partie,  $\beta$  augmente brusquement et atteint une valeur de  $0,552 \pm 0,05$  pour un temps de vieillissement  $t_a=480$ h. Par ailleurs, l'épaisseur de joint augmente brusquement et passe de 0,3mm à 0,5mm. Cette variation de l'exposant  $\beta$  n'est pas surprenante quand la seconde étape entraîne une dégradation du réseau et donc un élargissement du spectre des temps de retard.

Il n'est alors plus possible d'utiliser l'ensemble des résultats pour calculer une vitesse unique. Nous décidons cependant de regrouper les résultats obtenus pour des temps de vieillissement supérieurs à 312h, zone dans laquelle  $\beta$  et l'épaisseur sont constants, aux incertitudes près. Une seconde droite peut alors être tracée, et une vitesse de vieillissement calculée. Correspondant au phénomène de gonflement avec attaque du réseau. Les résultats sont regroupés figure 4-37

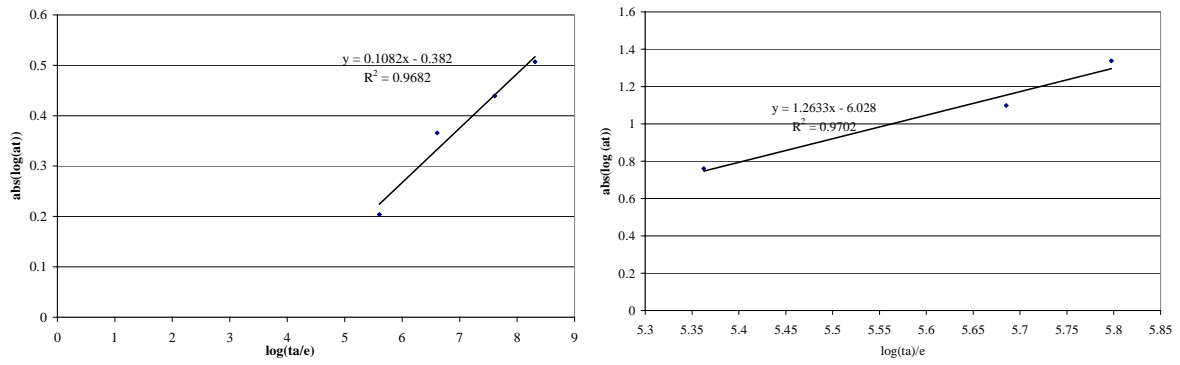


Figure 4-37: Calcul des vitesses de vieillissement de deux mécanismes distincts

Avec l'équation de la droite permettant de calculer la vitesse de vieillissement dans la deuxième étape, il est possible de prévoir ce que vaudra  $\tau$  après 960h de vieillissement, soit 40jours environ. Dans cette seconde zone,  $\beta$  varie peu entre les temps de vieillissement 696h et 792h, et vaut en moyenne  $0,600 \pm 0,05$ . Cette valeur sera donc utilisée pour la prévision. Avec l'équation de la droite, pour un temps de vieillissement de 960h, on trouve  $|\log a_{960}| = 1,505$  et donc  $\tau_{960} = 3800s$ .

Cette méthode permet-elle de prévoir la courbe obtenue après un mois de vieillissement. Pour ce faire, il reste à déterminer  $J_0$ , paramètre de la fonction exponentielle allongée encore inconnue. Un essai de tracé entre  $|\log b_t| = |\log(J_0(t_a)/J_0(t_0))|$  en fonction de  $\log t_a$  pour des temps de vieillissement supérieurs à 480h, donne une linéarisation satisfaisante, comme le montre la figure 4-38.

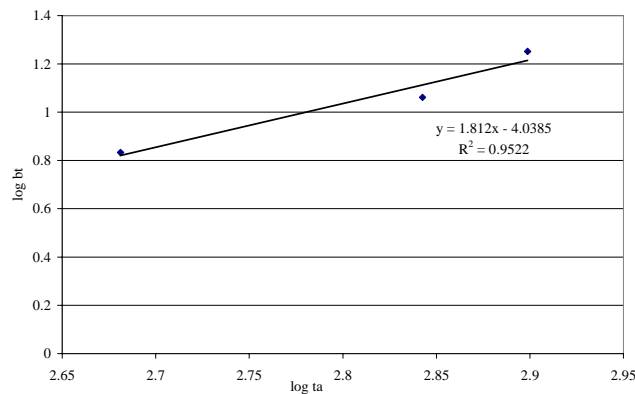
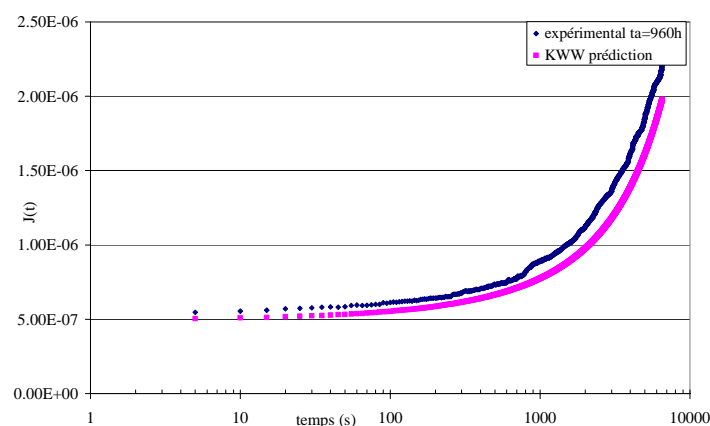


Figure 4-38: Courbe représentant  $\log b_t$  en fonction de  $\log t_a$

Cette droite permet donc de calculer  $J_0(960h) = 4,81 \cdot 10^{-7} Pa^{-1}$ . Ainsi pour  $t_a = 960h$ , la fonction exponentielle allongée prédite par le méthode superposition temps / temps de vieillissement s'écrit  $J(t) = 4,81 \cdot 10^{-7} \exp(t/3800)^{0,600}$ . Comparons donc cette modélisation et la courbe expérimentale obtenue:



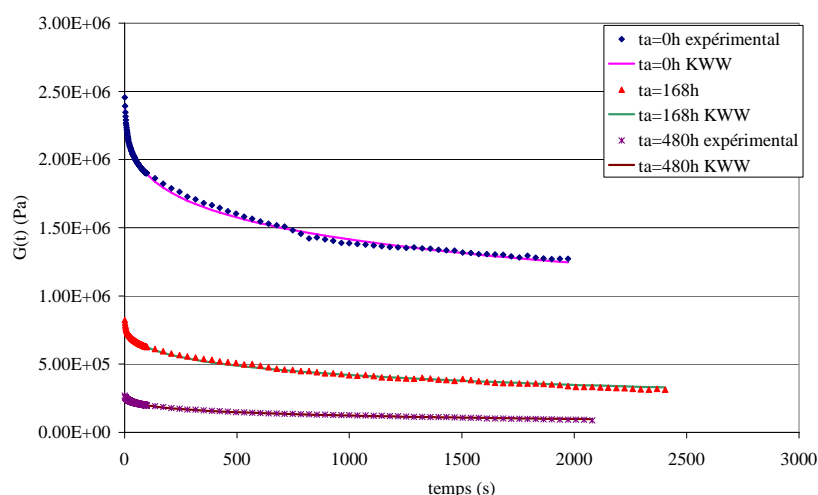
**Figure 4-39: Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe prédite par la superposition temps / temps de vieillissement**

Si la fonction KWW est appliquée aux résultats expérimentaux, les paramètres sont  $J_0 = (5,77 \pm 0,58) \cdot 10^{-7} \text{Pa}^{-1}$  et  $|\log a_{960}| = 1,504$ . Les paramètres  $|\log a_{960}|$  et  $J_0$  sont donc bien prédits et la prédiction est correcte.

Les deux étapes de vieillissement mises en évidence sont bien visibles et distinctes lorsque leur effet sur des assemblages testés en fluage est mesuré par la superposition temps / temps de vieillissement. En outre, la caractère prédictif de la méthode reste valable sur des assemblages, et même lorsque ces derniers sont soumis à du vieillissement chimique. Mais une question se pose, retrouve-t-on ces deux étapes lors du vieillissement dans l'acide nitrique d'assemblages circulaires dans l'acide nitrique?

#### **4.4.3. Assemblages circulaires: essais de relaxation**

Pour les assemblages circulaires toujours la même procédure. Les résultats sont résumés dans le tableau. La figure 4-40 montre clairement l'effet de la solution d'acide nitrique sur les assemblages de cisaillement circulaire. En effet, on note une diminution sévère de  $G_0$  mais aussi une translation des courbes vers les temps plus courts, au cours du vieillissement signe d'un matériau devenant plus souple au cours du vieillissement.



**Figure 4-40: Comparaison des courbes obtenues à différents temps de vieillissement en relaxation sur assemblages en torsion circulaire**

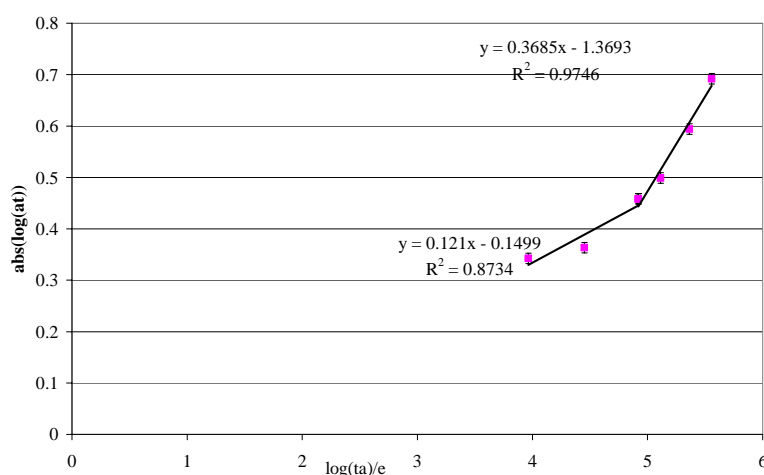
Le tableau 4-10 rassemble l'ensemble des résultats obtenus, et la flexibilisation progressive du matériau y apparaît clairement.

Temps de vieillissement (h)	G' (Pa)	Fonction KWW	
		$ \log(a_t) $	$\beta$
0	$1,43.10^6 \pm 0,07.10^6$		0,375
96	$1,15.10^6 \pm 0,06.10^6$	0,342	0,373
168	$8,86.10^5 \pm 0,44.10^5$	0,363	0,326
288	$7,45.10^5 \pm 0,37.10^5$	0,458	0,307
360	$5,29.10^5 \pm 0,26.10^5$	0,498	0,349
480	$2,97.10^5 \pm 0,15.10^5$	0,594	0,309
600	$2,40.10^5 \pm 0,12.10^5$	0,692	0,400

**Tableau 4-10: Résultats obtenus lors du vieillissement d'assemblages de torsion circulaire dans l'acide nitrique**

Ces résultats traduits en terme de vitesse de vieillissement, sont résumés sur la figure 4-

41



**Figure 4-41: Compilation des résultats et calcul d'une vitesse de vieillissement**

Cette courbe permet de mettre en évidence deux étapes dans le mécanisme de vieillissement des assemblages. Comme pour les assemblages en simple recouvrement, une première étape, pour des temps de vieillissement inférieurs à 288h, avec une vitesse de vieillissement modérée ( $\mu=0,12 \pm 0,08$ ), avec un exposant  $\beta$  variable, et un coefficient de corrélation médiocre ( $r^2=0,87$ ). Contrairement aux résultats exposés lors des essais de fluage, l'exposant  $b$  est conservé même lors de la seconde étape du vieillissement. Cette constance de  $b$  doit être attribuée au fait que les essais de relaxation sont moins sensibles à la polydispersité que les essais de fluage, comme l'ont démontré les travaux de He et coll. [He, 2004].

Puis la vitesse de vieillissement augmente ( $\mu=0,37 \pm 0,05$ ). Il est possible de penser que dans la première étape, l'action de l'acide nitrique sur l'adhésif se limite à la consommation du carbonate de calcium. Puis dans la seconde étape, l'attaque regroupe les deux mécanismes, c'est-à-dire la consommation du carbonate de calcium et l'attaque chimique du réseau.

Avec l'équation de la droite, il est possible de prévoir ce que vaudra  $\tau$  après 768h de vieillissement, soit 1mois environ, sous réserve que le facteur de forme  $\beta$ , soit constant. Avec l'équation de la droite, pour un temps de vieillissement de 1mois, on trouve  $|\log a_{768}|=0,76$  et donc  $\tau_{768}=997s$ .

Cette méthode permet-elle de prévoir la courbe obtenue après un mois de vieillissement. Pour ce faire, il reste à déterminer  $G_0$ , paramètre de la fonction exponentielle allongée encore inconnue. Un essai de tracé entre  $|\log b_t|$  en fonction de  $\log t_a$ , donne une linéarisation satisfaisante, comme le montre la figure 4-42. Rappelons que  $b_t=G(t_a)/G_0$ .

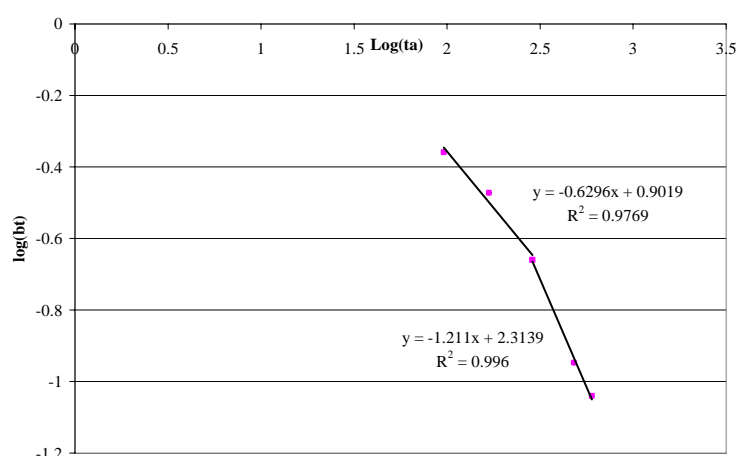
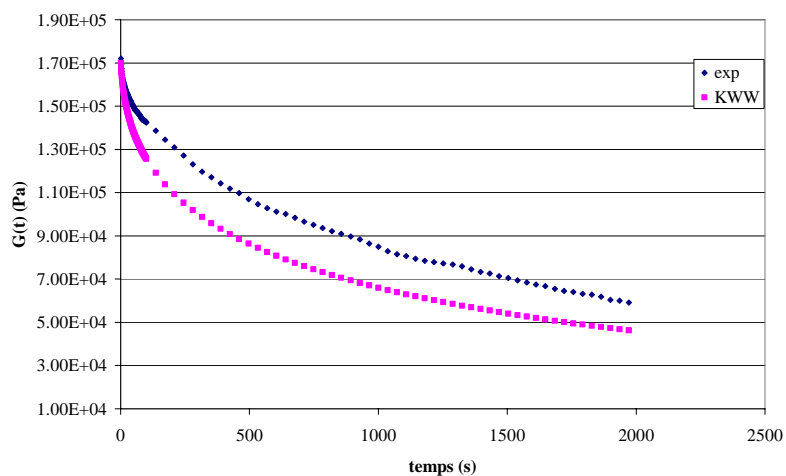


Figure 4-42: Tracé de  $\log b_t=f(\log t_a)$

Avec l'équation de cette droite, qui donne une corrélation tout à fait satisfaisante, il vient que pour un temps d'immersion de 768h,  $|\log b_t|=1,18$  d'où  $G_0=1,75 \cdot 10^5 Pa$ . Gardant  $\beta$  constant par rapport au temps de vieillissement précédent, on a donc  $\beta=0,400$ . La

comparaison des courbes expérimentales et calculée avec  $G(t) = 1,75 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{t}{997}\right)^{0,400}$  pour ce temps de vieillissement est représentée figure 4-43.



**Figure 4-43: Comparaison entre courbe de relaxation expérimentale obtenue pour un temps de vieillissement de 768h et la courbe obtenue avec les paramètres prédits**

Si la fonction KWW est appliquée aux résultats expérimentaux, les paramètres sont  $G_0 = (1,87 \pm 0,09) \cdot 10^5 \text{ Pa}$  et  $\tau_{768} = 1704 \text{ s}$ . Les paramètres  $\tau_{768}$  et  $G_0$  sont donc bien prédits même si un faible écart existe entre la valeur du temps de relaxation moyen prédit et le temps déterminé expérimentalement, rendant la prédiction correcte.



## **5. VIEILLISSEMENT DANS L'EAU GLYCOLÉE À 90°C**

Grâce au test couronne, nous avons mis en évidence une baisse de l'adhérence des assemblages cuivre nickelé / Q3 6611 et Ultem 2300 / Q3 6611 lors de leur immersion dans l'eau glycolée. Cette perte de propriétés laisse craindre le pire quant à la durée de vie des produits faisant intervenir ces assemblages. Une remarque s'impose néanmoins. La mesure de l'adhérence est une mesure des propriétés à rupture et n'est donc pas reliée aux conditions d'utilisation réelle des joints. En effet, une telle mesure implique l'accès aux propriétés d'assemblages pour des niveaux de déformation et de contrainte bien plus élevés que ceux rencontrés lors de leur utilisation. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier les propriétés d'assemblages aux petites déformations, en s'appuyant sur des expériences de fluage et de relaxation. Cette étude suivra le protocole utilisé dans les paragraphes précédents et, outre le fait qu'elle propose d'étudier les joints dans des conditions proches de celles en service, elle permettra en cas de modifications de propriétés de prédire une durée de vie à partir de la vitesse de vieillissement. Donc des assemblages de torsion circulaire Ultem 2300 traité corona/ Q3 6611 ont été immergés dans de l'eau glycolée à 90°C. De même, des assemblages en simple recouvrement cuivre nickelé ayant subi un traitement préalable à l'acide nitrique/ Q3 6611 ont été immergés dans les mêmes conditions.

### **5.1. Immersion d'échantillons de torsion circulaire**

Les essais de test couronne ont mis en évidence des ruptures interfaciales et un écart de 50% entre la contrainte à rupture mesurée sur des échantillons ayant un cylindre central en Ultem 2300 traité corona avant immersion et après immersion. Ces résultats vont dans le sens d'une diminution des propriétés de l'interface, et donc des propriétés générales des assemblages.

Les échantillons de torsion circulaire sont disposés dans le mandrin dès leur sortie du milieu de vieillissement. La procédure de placement du dispositif supérieur est alors réalisée. Rappelons que le couple résiduel après cette dernière étape ne doit en aucun cas excéder 50 g.cm. La déformation est ensuite appliquée pendant 2000s. La déformation sélectionnée est de 8% garantissant à l'adhésif un comportement viscoélastique linéaire. Les essais sont réalisés trois fois par temps de vieillissement.

La fonction exponentielle allongée est alors utilisée pour modéliser les résultats obtenus en appliquant la méthode semi manuelle modifiée.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4-11

Temps de vieillissement (h)	G' (Pa)	Fonction KWW	
		$ \log a_t $	$\beta$
0	$9,88.10^5 \pm 0,49.10^5$		0,102
1488	$9,49.10^5 \pm 0,47.10^5$	0,0	0,101
2604	$9,58.10^5 \pm 0,48.10^5$	0,0	0,104
3720	$9,18.10^5 \pm 0,46.10^5$	0,0	0,095

**Tableau 4-11: Résultats obtenus lors de l'immersion d'assemblages de torsion circulaire dans l'eau glycolée à 90°C**

Après 5 mois (3720h) de vieillissement les propriétés en relaxation de ces assemblages n'ont pas été modifiées par l'immersion dans l'eau glycolée. En effet, aux incertitudes de mesure près,  $G_0$  est constant au cours du vieillissement. De même,  $\log a_t$  ne varie pas au cours du vieillissement.

Tous ces résultats indiquent clairement que les propriétés aux petites déformations ne sont pas affectées par l'immersion dans l'eau glycolée. Néanmoins il serait légitime de se demander si cette absence de variation est plus liée à la géométrie de l'échantillon (contrairement aux essais du test couronne l'adhésif est ici sous forme de joint) qu'à la méthode de mesure. Pour répondre à cette question, nous avons soumis des échantillons circulaires à un test destructif.

L'application d'une vitesse continue de cisaillement en rotation à la place d'une déformation sur les assemblages circulaires a mené à un blocage du rhéomètre (couple de torsion maximal atteint) avant rupture des assemblages.

Dès lors, nous avons opté pour le test de traction bout à bout représenté figure 3-1. Nous avons donc percé les cylindres d'Ultem 2300 de trous de diamètre 2mm, et glissé une tige d'aluminium dans ces derniers. Préalablement un test de traction de la tige d'aluminium a été réalisé, il vise à vérifier que le niveau de force nécessaire à la déformation du fil est supérieur aux forces mesurées lors de l'essai. Ces forces n'excèdent jamais 0,4kN, niveau de force bien inférieur à celui nécessaire à la déformation d'un fil d'aluminium.

D'après Cognard [Cognard, 2000], la fracture peut se produire à partir de plusieurs sites d'initiation. La fracture est amorcée soit à l'interface, soit dans l'adhésif, soit dans les deux.

Lorsqu'elle débute à l'interface, l'essai devient un essai de clivage à force constante. Si la fracture commence au centre, et à l'interface de l'un ou l'autre substrat, la mesure correspond à un décollement. Lorsqu'elle se forme dans l'adhésif, l'adhésif se rompt par cavitation.

Cette mesure réalisée sur cinq échantillons n'ayant pas été immergés dans l'eau glycolée, mène à la contrainte à rupture de  $4,27 \pm 0,45$ MPa. Les ruptures obtenues sont 100% interfaciales.

De même les cinq échantillons ayant été immergés cinq mois dans l'eau glycolée ont subi le même protocole. La contrainte à rupture mesurée est alors  $2,23 \pm 1,00$ MPa. Les

ruptures dans ce cas sont interfaciales à 100%. A l'instar des résultats obtenus par le test couronne, la chute de contrainte à la rupture est de 50%. Dès lors, il semble que la diminution d'adhérence mesurée par le test couronne soit également sensible sur des échantillons en joint, bien que cette diminution d'adhérence ne modifie pas les propriétés de ces mêmes assemblages aux petites déformations en cisaillement.

## 5.2. Immersion d'échantillons en simple recouvrement

Les mesures d'adhérence réalisées avec le test couronne au chapitre précédent avait mis en évidence un affaiblissement de l'interface accentué par le traitement de surface avec l'acide nitrique. En effet, la contrainte maximale diminuait de  $2,159 \pm 0,125 \text{ MPa}$  avant vieillissement à  $1,465 \pm 0,259 \text{ MPa}$  après 150 jours de vieillissement.

Des échantillons en simple recouvrement, dont les substrats sont en cuivre nickelé traités à l'acide nitrique sont testés en fluage.

Les échantillons sont disposés dans le dispositif du rhéomètre DMTAV dès leur sortie du milieu de vieillissement. Puis une fois les vis serrées, une pré tension de 0,07mm est appliquée à l'échantillon. Une contrainte de 10 000Pa est alors appliquée à l'échantillon pendant 50 000s. Les essais sont réalisés trois fois par temps de vieillissement.

La fonction exponentielle allongée est utilisée pour décrire les résultats obtenus en appliquant la méthode semi manuelle modifiée.

Temps de vieillissement (h)	E' (Pa)	$\tau_0=8,8\text{s}$ et $\beta=0,250$	
		Log at	$\beta$
0	$1,30.10^8 \pm 0,13.10^8$		0,250
1488	$1,17.10^8 \pm 0,12.10^8$	0	0,274
2604	$1,17.10^8 \pm 0,12.10^8$	0,1	0,287
3720	$1,44.10^8 \pm 0,14.10^8$	0,3	0,251

**Tableau 4-12: Résultats obtenus lors de l'immersion d'échantillons de simple recouvrement dans l'eau glycolée à 90°C**

A nouveau ces résultats montre la faible influence du vieillissement dans l'eau glycolée sur les propriétés de tels assemblages aux petites déformations. Ni la position des courbes le long de l'axe des temps ni les propriétés dynamiques ne sont modifiées par un tel vieillissement, dans le domaine de la viscoélasticité linéaire.

Il aurait été opportun de pouvoir relier cette constance des propriétés aux faibles déformations, à l'adhérence de tels assemblages après 5mois de vieillissement dans l'eau glycolée. Malheureusement, la petite taille des échantillons rend extrêmement délicate, voire impossible le placement des échantillons entre les mors de la machine de traction. Donc ces résultats ne seront pas présentés dans ce chapitre.

## **6.CONCLUSION**

Fluage et relaxation sont sensibles à nombre de paramètres, en particulier à ceux modifiant ou modifiés par le vieillissement d'adhésifs ou d'assemblages collés. Donc ils se sont imposés pour l'étude de l'influence d'un vieillissement sur le comportement des joints adhésifs.

Par ailleurs, quand ils sont associés à la superposition temps / temps de vieillissement, ils permettent de réaliser des études prédictives. Il est plus opportun car plus proche de la réalité de fonctionnement en service, d'étudier l'influence du vieillissement sur le comportement aux petites déformations. Mais avant d'appliquer ces concepts aux assemblages Q3 6611/ Ultem 2300 et cuivre nickelé/ Q3 6611, nous avons cherché quelle était la sensibilité et l'applicabilité de la méthode à de telles conditions. C'est pourquoi, nous avons étudié l'influence de milieux de vieillissement modèles sur des assemblages modèles Aluminium/ Adhésif 7091. Les résultats sont très encourageants. En effet, en cisaillement, fluage ou relaxation permettent de suivre l'évolution de l'assemblage dans son ensemble.

Par exemple, la plastification consécutive à la diffusion d'un solvant est bien mesurable par le biais de la superposition temps / temps de vieillissement. Sur des matériaux massiques, les résultats expérimentaux obtenus sont en parfait accord avec ceux obtenus par des techniques plus classiques. En assemblages, ces tests conduisent à des résultats similaires, quoique incomparables avec d'autres techniques.

En relaxation, nous avons pu étudier à la fois sur des éprouvettes massiques et en assemblage, l'exsudation de plastifiants. Là encore les résultats sont très encourageants. Les conséquences de l'apparition de contraintes de compression dans le joint consécutives au gonflement dans le solvant sont parfaitement mesurables. Une vitesse de vieillissement est calculée avec une excellente corrélation.

Enfin, dans l'acide nitrique, une étude préliminaire permet de conclure à un mécanisme d'action en deux étapes distinctes. Si ces deux étapes n'ont pu être mises en évidence lors de l'étude en massique, compte tenu de la dégradation importante des matériaux, elles sont clairement visibles en assemblages. Ces deux étapes mènent à deux vitesses de vieillissement, et ce que l'assemblage soit testé en fluage ou en relaxation. Par ailleurs, dans ces deux cas, la vitesse de vieillissement calculée permet de réaliser des calculs prédictifs qui lorsqu'ils sont confrontés à la réalité expérimentales se révèlent très fiables et proches de la réalité.

C'est pourquoi, nous avons décidé d'appliquer cette méthode aux assemblages Cuivre nickelé/ Q3 6611 et Ultem 2300/ Q3 6611 en vieillissement dans l'eau glycolée. Aux petites déformations, le comportement de ces assemblages est inchangé, alors que l'adhérence mesurée en parallèle diminue puis se stabilise. Ceci signifie qu'il est très délicat, compte tenu des taux de déformation mis en jeu, de relier les propriétés à rupture des propriétés effectives

en service. C'est pourquoi, nous retiendrons pour l'application Alstom les conclusions de ce chapitre et non celles tirées du test couronne.

## **7.BIBLIOGRAPHIE**

- [Adams, 1978] - R.D Adams, J. Coppendale and N.A Peppiatt, J. Strain Anal., 13, 1 (1978)
- [Allal, 1991] - A. Benallal, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour (1991)
- [Baquey, 2004] - G. Baquey, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2004)
- [Bellamy, 1975] - L.J Bellamy, The Infra Red Spectra of Complex Molecules, Chapman and Hall, Londres (1975)
- [Browning, 1976] - C.E Browning, Polym. Eng. Sci., 18, 16 (1976)
- [Buch, 2000] - Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000
- [Chateauminois, 1991] - A. Chateauminois, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, 1991
- [Cognard, 2000] - J. Cognard, in Science et Technologies du Collage, edited by Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (2000).
- [De Bruyne, 1951] - N. A. De Bruyne and R. Houwink, in Adhesion and Adhesives, edited by Elsevier (1951)
- [Gillham, 1974] - J.K Gillham and J.A Benci, J. App. Polym. Sci., 18, 951 (1974)
- [He, 2004] - C. He, P. Wood-Adams and J.M Dealy, Journal of Rheology, 48, 711 (2004)
- [Hughes, 1980] - E.J Hughes and J.L Rutherford, Mat. Sci. Eng., 44, 57 (1980)
- [Landrock, 1985] - A.H Landrock in "Adhesives Technology Handbook", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1985)
- [Levallois, 1995] - F. Levallois, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (1995)
- [O'Connell, 2002] - P.A O'Connell and G.B McKenna, Mech. Time-depend. Mater., 6, 207 (2002)
- [Pascal, 1994] - J. Pascal, E. Darque Ceretti, E. Felder and A. Pouchelon, J. Adhesion Sci. Technol., 8, 553 (1994)
- [Piccirelli, 1998] - N. Piccirelli, Y. Auriac and M.E.R Shanahan, J. Adhesion, 68, 281 (1998)
- [Schonhorn, 1971] - H. Schonhorn, F.W Ryan and T.T Wang, J. Appl. Polym. Sci., 15, 1069 (1971)
- [Schonhorn, 1972] - H. Schonhorn, F.W Ryan and T.T Wang, J. Appl. Polym. Sci., 16, 1901 (1972)
- [Small, 1953] - P.A Small, J. Appl. Chem., 3, 71 (1953)

[Struik, 1978] - L.C.E Struik, "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials", Elsevier, Amsterdam, 1978

[Van Krevelen, 1990] - D.W Van Krevelen, "Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, Elsevier, Amsterdam (1990)

[Verdu, 1990] - J. Verdu, in Techniques de l'Ingénieur; Vol. A 3165, 1-6 (1990).

[Wang, 1975] - A.S.D Wang, P.K Liu, AIAA 11th Propulsion Conf., Anaheim, Canada (1975)

[Wong, 1985] - L.G Wong and L.J Broutman, Polym. Eng. Sci., 25, 521 (1985)

## Chapitre 5 : Conclusion

D'un point de vue industriel et scientifique ce travail propose une méthodologie d'étude sur la durabilité de joints adhésifs silicone qui prend en compte à la fois les propriétés à la rupture des assemblages et les propriétés mécaniques de ces mêmes assemblages aux petites déformations (plus proches des conditions d'utilisation industrielles).

Une étude en durabilité implique le choix d'une géométrie d'étude de l'adhérence permettant donc de solliciter l'interface substrat/adhésif et ses modifications de comportement au cours du vieillissement. Le test mécanique choisi appelé « test couronne » est constitué de deux cylindres concentriques, le substrat qui est central et l'adhésif silicone en forme de couronne qui entoure le substrat cylindrique. Ce test est facile de mise en oeuvre et d'utilisation. Une analyse par éléments finis (ANSYS 10) permet de conclure que la configuration choisie développe une répartition pour laquelle les plus hautes contraintes de cisaillement et d'ouverture sont très proches de l'interface substrat/adhésif quelle que soit la loi de comportement envisagée pour l'adhésif. La conséquence directe de ruptures quasi - voire totalement - interfaciales est expérimentalement vérifiée pour les deux couples substrats (Ultem 2300 ou Cuivre Nickelé) /adhésif silicone Q36611 utilisés dans l'application industrielle. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que la simplicité de ce test ne sacrifie pas à la précision des mesures puisque la reproductibilité est excellente quelle que soit la surface étudiée. Par ailleurs, ce test est sensible à toute modification de surface, aussi bien physique (rugosité variable) que chimique (traitement de surface variable).

Ce test couronne capable de quantifier la qualité d'une interface a donc été utilisé pour étudier d'éventuelles modifications aux interfaces Ultem 2300/ Q36611 et Cuivre nickelé/Q36611 lors du vieillissement dans l'eau glycolée à 90°C.

Les systèmes cuivre nickelé traité acide nitrique/ Q3 6611 sont affectés par l'eau glycolée à 90°C jusqu'à stabilisation de l'adhérence après une diminution de 50% de la contrainte à rupture. Malgré une inertie chimique des Ultem 2300, 1000 et de l'adhésif Q3 6611 - au cycle de réticulation optimisé - tout à fait remarquable, l'étude en durabilité des systèmes Ultem / Q3 6611 aboutit à la conclusion d'un affaiblissement beaucoup plus important de l'interface si le substrat est de l'Ultem 1000 (polyétherimide non chargé de noir de carbone et de fibres de verre) contrairement à une perte d'adhérence des systèmes Ultem 2300/ Q3 6611 stabilisée après 15 jours, montrant l'effet bénéfique des charges sur la durabilité.



Il apparaît clairement que l'eau glycolée et la température sont des facteurs de la diminution de la résistance mécanique des assemblages à l'interface et donc de la perte de la fonction adhérence ; mais peut-on affirmer une diminution de la durée de vie des assemblages collés ?

Le vieillissement et l'endommagement induits peuvent être amoindris pour des plus faibles déformations développées par les structures collées en service.

Par conséquent la relation entre la notion de perte d'adhérence (prédite par la valeur de la contrainte de rupture par exemple) et la notion de durabilité (maintien dans le temps de la fonction adhérence) n'est pas bijective.

C'est pourquoi la suite du mémoire est axé vers des études prédictives, qui basées sur des expériences de fluage et de relaxation s'appuient sur la "superposition temps - temps de vieillissement". Cette méthode présente en outre la possibilité de calculer une vitesse de vieillissement et donc de prédire les propriétés d'un matériau après un certain temps d'exposition à un milieu ou réciproquement d'estimer le temps nécessaire au matériau pour perdre une partie des ses propriétés initiales, autrement dit de calculer une durée de vie.

Mais avant d'appliquer ces concepts aux assemblages Q3 6611/ Ultem 2300 et cuivre nickelé/ Q3 6611, nous avons cherché quelle était la sensibilité et l'applicabilité de la méthode à de telles conditions. C'est pourquoi, l'influence de milieux de vieillissement modèles sur des assemblages modèles Aluminium/ Adhésif 7091 a été, d'abord, qualifiée en observant le comportement en fluage et en relaxation de l'adhésif 7091 sous forme massique et en joint, puis quantifiée en modélisant les courbes obtenues par la fonction exponentielle allongée de Kohlrausch Williams et Watts (KWW). Les résultats sont très encourageants

Le vieillissement physique avec transfert de masse (gonflement et perte de petites molécules) a été étudié au travers de l'action de l'huile essentielle de lavande et du cyclohexane sur l'adhésif. La plastification consécutive à la diffusion de l'huile de lavande est bien mesurable par le biais de la superposition temps - temps de vieillissement appliquée à des courbes de fluage sur adhésifs massiques et en joint. L'efficacité de la méthode est aussi évidente sur l'étude en relaxation de l'exsudation de plastifiants.

Parallèlement, pour assurer un vieillissement chimique, notre choix s'est porté sur une solution d'acide nitrique à 5% en volume d'acide nitrique. Deux étapes de dégradation dont les mécanismes sont étudiés dans une étude préliminaire, sont clairement visibles en assemblages et permettent la détermination de deux vitesses de vieillissement à partir desquelles des calculs prédictifs sont réalisés. Confrontés à la réalité expérimentale, ces calculs se révèlent très fiables car proches de la réalité.

C'est pourquoi, nous avons décidé d'appliquer cette méthode aux assemblage Cuivre nickelé/ Q3 6611 et Ultem 2300/ Q3 6611 en vieillissement dans l'eau glycolée. Aux petites déformations, le comportement de ces assemblages est inchangé après 5 mois de vieillissement, alors que l'adhérence mesurée en parallèle diminue de 50%. Il est donc très délicat, compte tenu des taux de déformation mis en jeu, de relier les propriétés à rupture aux propriétés effectives en service et à la tenue dans le temps. Pour l'application Alstom, la conclusion à retenir est une bonne tenue de la structure assemblée après vieillissement.

Quelques perspectives sont envisageables.

Partant du constat que l'application de la superposition temps – temps de vieillissement pour des vieillissements autres que physiques permet l'accès à des lois prédictives de comportement, il serait pertinent d'imposer à la structure plusieurs types de sollicitations thermo-hygro-mécaniques pour associer une à plusieurs vitesses de vieillissement à un type de contrainte environnementale. La valeur des modules mécaniques ainsi prédite serait une grandeur d'entrée pour la simulation du comportement du module de puissance dans son ensemble.

Par ailleurs les tests d'adhérence et plus particulièrement le test couronne reste un test puissant pour les silicones car il permet de tester uniquement l'interface contrairement aux expériences de fluage et de relaxation précédemment citées. Il est donc le point de départ d'études supplémentaires pour valider la fiabilité de nouveaux traitements de surface que Alstom pourrait envisager.

## RESUME

Des méthodologies d'étude de la durabilité de systèmes collés existent. Elles consistent à optimiser les assemblages avant vieillissement dans un premier temps de sorte à obtenir des propriétés optimales du collage suivi de l'étude de l'adhérence au cours du vieillissement. En vieillissement, les matériaux à assembler ont montré une résistance remarquable. Puis, nous avons étudié l'adhérence de ces systèmes par l'utilisation d'un test spécifique indiquant une diminution importante de l'adhérence au cours du vieillissement. Afin de calculer une durée de vie, nous avons décidé d'appliquer une méthode basée sur la superposition temps - temps de vieillissement en sollicitant les assemblages à des niveaux de contrainte proches de ceux rencontrés lors du fonctionnement. Ainsi, dans des conditions de sollicitation n'impliquant pas la rupture des assemblages collés, les modifications liées au vieillissement envisagé sont moins sensibles.

### MOTS CLES :

Adhérence	Test mécanique	Adhésif silicone	Polyetherimide
Durabilité	Prédiction	Cuivre nickelé	

## ABSTRACT

The importance of establishing the durability potential for any adhesive joining is mandatory for obtaining the acceptance of adhesive bonding as the joining process in a manufacturing situation. Undetermined but finite lifetime of adhesively-bonded systems under specific aggressive conditions remains a problem. That's why it is necessary to study properties of substrates and assemblies during aging. As adherence test we chose crown-test suitable for rubber-like adhesives. We found out that while substrates alone exhibit outstanding durability, interface is strongly affected by aging. Then, to access to lifetime prediction, we decided to use time aging time superposition principle to forecast properties after a given time, by constraining assemblies in levels close to those encountered in service. In this non destructive approach of durability and thanks to it we made good predictions and concluded that aging process -while still occurring- doesn't affect behaviour at small strains.

### MOTS CLES :

Practical adhesion	Mechanical test	Silicone adhesive	Polyetherimide
Durability	Prediction	Nickel deposit	